ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN UND C. DRUCKER

117. BAND, 5./6. HEFT

MIT 54 FIGUREN IM TEXT UND 1 TAFEL



LEIPZIG

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

1925

Ausgegeben am 16. Oktober 1925

Printed in Germany

Inhalt

Bücherschau.

Ozonzerfall im roten Lichte.

Von

Georg Kistiakowsky.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 11. 6. 25.)

Es sind sehr viele Arbeiten über die Kinetik des homogenen Ozonzerfalls veröffentlicht worden. In neuerer Zeit hat E. Warburg[1]) die Dunkelreaktion untersucht und eine bimolekulare Reaktion gefunden. Clement[2]) hat sein Resultat bestätigt, aber eine andere Zahl für die Geschwindigkeitskonstante beobachtet. Jahn[3]) hat beide Arbeiten geprüft, die Zahl Warburgs bestätigt, aber ausserdem eine Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante vom Sauerstoffdruck $\left(\text{Proportionalität mit } \frac{1}{[O_2]}\right)$ gefunden. Zum gleichen Ergebnis gelangten dann Perman und Greaves[4]). Jahn versuchte dies Ergebnis auch kinetisch zu deuten, wobei die Annahme eingeführt wurde, dass im System O_3 und O_2 sich ein Gleichgewicht $O_3 \rightleftarrows O + O_2$ praktisch momentan einstellt und die Geschwindigkeit durch die Reaktion $O + O_3 = 2\,O_2$ bestimmt wird. Es ist aber später eine Arbeit von Chapman und Jones[5]) erschienen, in der der Befund Jahns bestritten und keine Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit vom Sauerstoffdruck gefunden wird.

Die Kinetik der Lichtreaktion hat zunächst Regener[6]) flüchtig untersucht. Er fand, dass bei vollständiger (also konstanter) Lichtabsorption die Zersetzungsgeschwindigkeit ungefähr proportional mit $[O_3]$ ist. Eva v. Bahr[7]) hat sich ebenfalls mit dieser Reaktion beschäftigt, und trotz der bei ihren Versuchsbedingungen unvollständigen Lichtabsorption, eine Reaktion „erster Ordnung" gefunden. Bei Verminderung des

[1]) Ann. d. Physik **9**, 1286 (1902).
[2]) Ann. d. Physik **14**, 334 (1904).
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **48**, 260 (1906).
[4]) Proc. Roy. Soc. London **80**, 353 (1908).
[5]) Journ. Chem. Soc. **97**, 2463 (1910).
[6]) Ann. d. Physik **20**, 1033 (1906).
[7]) Ann. d. Physik **33**, 589 (1910).

Druckes unter 200 mm steigt indessen die Geschwindigkeitskonstante stark an und erreichte bei 10 mm den 17fachen Wert der Konstante von 200 mm. Weigert[1]) hat nach einer anderen Methode die Zersetzung des Ozons durch ultraviolettes Licht untersucht. Bei ihm war in den Versuchen, wo die Lichtabsorption vollständig war, die Zersetzungsgeschwindigkeit $\frac{dp}{dt} = k \cdot [O_3]^1$. Bei unvollständiger Lichtabsorption stieg die Ordnung und wurde bei etwa 50% Absorption = 1·3 $\left(\text{d. h. } \frac{dp}{dt} = k \cdot [O_3]^{1 \cdot 3}\right)$.

In gewissem Gegensatz zu diesen Arbeiten, die mit der gesamten Strahlung der Quecksilberlampe ausgeführt wurden, stehen die quantitativ durchgeführten Versuche E. Warburgs über die Quantenempfindlichkeit des Ozons[2]). Er arbeitete mit monochromatischem Lichte ($\lambda = 253\ \mu\mu$) und mass die absorbierte Energie. Warburg fand, dass bei kleinen (weniger als 5 mm) Partialdrucken des Ozons die zersetzten Mengen proportional der absorbierten Lichtenergie waren. Durch jedes Energiequant wurden in reinem Ozonsauerstoffgemisch bei Atmosphärendruck 0·28, im Gemisch Ozonstickstoff 1·1 und in dem von Ozon mit Helium 1·7 Moleküle zersetzt. Bei höheren Ozonkonzentrationen steigt die Ausbeute ungefähr proportional mit $[O_3]^{1/2}$ und erweist sich jetzt von der Lichtintensität und der Feuchtigkeit des Gasgemisches abhängig. Griffith mit seinen Mitarbeitern[3]) fand, dass auch sichtbares Licht und zwar hauptsächlich rot und gelb auf Ozon zersetzend wirkt. Im untersuchten Konzentrationsbereich (1·5 bis 10% bei Atmosphärendruck) war die Zersetzungsgeschwindigkeit proportional mit $[O_3]^{3/2}$ oder, auf konstante absorbierte Energie umgerechnet, proportional mit $[O_3]^{1/2}$. Griffith untersuchte auch den Einfluss verschiedener Zusätze und fand, das CO_2, CO, N_2, Ar, He die Reaktion in dieser Reihenfolge beschleunigen, was so gedeutet wurde, dass die rückbildende Reaktion $O + O_2 = O_3$ durch sie gehemmt wird. Bei CO musste auch die Oxydation des letzteren zu CO_2 berücksichtigt werden. Auch Gemische von Ozon mit Sauerstoff und Wasserstoff wurden von Griffith[4]) im sichtbaren Lichte wie schon früher von Weigert[5]) im Ultraviolett untersucht. Beide fanden qualitativ überein-

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **80** (1912).
[2]) Berl. Ber. 1913, S. 644.
[3]) Journ. Chem. Soc. London **123**, 2767 (1923).
[4]) Journ. Chem. Soc. London **123**, 2752 (1923).
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **90**, 223 (1915).

stimmend, dass im Lichte zwei Reaktionen vor sich gehen: $2\,O_3 = 3\,O_2$ und $O_3 + H_2 = H_2O + O_2$. Gemische von Ozon mit Sauerstoff und Chlor wurden zunächst von Weigert[1]), später von Bonhöffer[2]) untersucht. Der letztere mass die absorbierte Lichtenergie und fand, wie das schon früher Bodenstein durch eine Schätzung ermittelt hatte, dass jedes vom Chlor absorbierte Quant, ganz unabhängig von der Ozonkonzentration, 2 Moleküle des letzteren zersetzt. Ein ähnliches Ozonbromgemisch zeigte viel grössere Lichtempfindlichkeit.

Die Übersicht dieser Arbeiten zeigt, wie mannigfaltig und zum Teil widersprechend die Resultate sind, obgleich alle diese Forscher nur mit verdünnten, 10% nicht übersteigenden Mischungen des Ozons mit anderen Gasen gearbeitet hatten. Es schien interessant, das Verhalten konzentrierteren Ozons bei verschiedenem Druck zu untersuchen und zu versuchen, die Widersprüche der älteren Arbeiten aufzuklären. Diesem Zwecke ist die vorliegende Arbeit gewidmet.

Apparat und Methode.

Die Herstellung und Handhabung sehr konzentrierten Ozons ist im hiesigen Institut von Riesenfeld und Schwab[3]) beschrieben

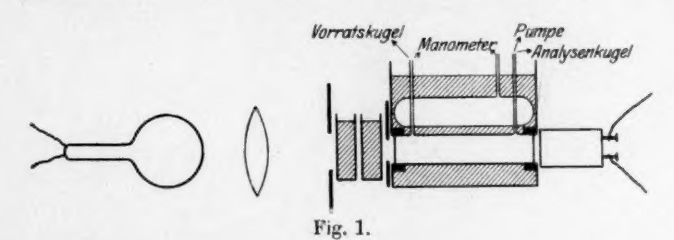


Fig. 1.

worden. Herr Professor Riesenfeld stellte mir freundlichst seinen Apparat zur Verfügung, wofür ich ihm zu Dank verpflichtet bin. Ozon wurde durch flüssige Luft kondensiert und nach einigen Destillationen im Vakuum in eine kleine Kugel überdestilliert, welche mittels eines Schliffes an meinen Apparat angeschlossen werden konnte. Dieser bestand aus einer zylinderförmigen Quarzzelle mit angeschmolzenen plangeschliffenen Stirnplatten. Die Zelle war einerseits mit einer Quecksilberpumpe, andererseits mit einem Schwefelsäuremanometer verbunden, dessen anderer Schenkel zur Vermeidung der durch Temperaturschwankungen hervorgerufenen Fehler mit einem Kompensations-

[1]) Ann. d. Physik **24** (1907).
[2]) Zeitschr. f. Physik **13**, 94 (1923).
[3]) Ber. **55**, 2088 (1922).

gefäss in Verbindung stand. Der Gasdruck in diesem wurde an einem geschlossenen Quecksilbermanometer gemessen. Beide Gefässe waren, wie aus der Fig. 1 ersichtlich, in einem Thermostaten befestigt, in dem die Temperatur auf 17·1 bis 17·5° gehalten wurde. Das Schwefelsäuremanometer war mit einer Spiegelskala versehen, und da die Temperaturkompensation ausgezeichnet arbeitete, war die Genauigkeit der Messungen sehr gross — etwa 0·2 mm Schwefelsäure für jede Ablesung.

Es war beabsichtigt, die Zersetzung des Ozons in sichtbarem Lichte zu untersuchen, und dazu diente als Lichtquelle eine 1000 Watt Nitralampe. Durch Lichtfilter (5 cm einer 0·015 %igen Lösung „Echtrot 5 V") wurde, wie Fig. 2 zeigt[1]), alles sichtbare Licht bis auf ein schmales Spektralbereich im Rot abgeblendet, von dem dann ein erheblicher Anteil im Ozon absorbiert wurde. Die Hauptschwierigkeit der Messungen und die grösste Fehlerquelle war die grosse Geschwindigkeit der Dunkelzersetzung, die bei sehr grossen Ozon-Konzentrationen bis zum dreifachen Wert der Lichtreaktion stieg.

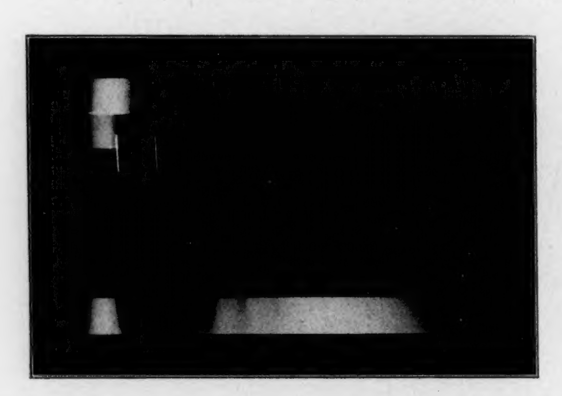


Fig. 2.

Sie war schlecht reproduzierbar und lag fast immer beträchtlich oberhalb der Warburgschen Zahlen. Zum Teil kam es daher, dass die Hähne des Apparates mit gewöhnlichem Vakuumfett geschmiert waren. Gutes Vakuumfett war aber notwendig, da die Versuche fast alle unterhalb des Atmosphärendrucks gemacht wurden und sehr lange dauerten — einige bis 100 Stunden — und deshalb der Apparat vollkommen dicht sein sollte. Zum Teil ist aber diese Dunkelgeschwindigkeit den Quarzzellen selbst zuzuschreiben, trotzdem diese immer nach der Vorschrift von Warburg und Jahn gewaschen wurden. So war in der ersten Zelle (30 cm lang, 3 cm Durchmesser) die Dunkelgeschwindigkeit am kleinsten (etwa wie bei Warburg), bis sie einmal 4 Wochen lang mit Chromschwefelsäure gefüllt stehen blieb. Seitdem war sie ganz unbrauchbar; die

[1]) Von oben: 1. „Echtrot 5 V"; 2. „Echtrot 5 V" und Ozon; 3. Neonspektrum; 4. Absorptionsspektrum des Ozons.

Geschwindigkeit der Dunkelzersetzung stieg auf etwa das 30fache und liess sich durch kein Waschen und Ausglühen verkleinern. Eine neue Zelle (20 cm Länge, 4 cm Durchmesser) zeigte von Anfang an etwa sechsmal grössere Geschwindigkeit, die sich dann durch Waschen nur mässig verändern liess.

Die Methode der Beobachtung zeigt die Tabelle 1, ein beliebig herausgegriffener Versuch. Nach dem Zünden und Auslöschen der

Tabelle 1. Druck im Kompensationsgefäss 271 mm. Leerausschlag 42[1]). Dichte der Schwefelsäure 1·84.

Licht / Dunkel	Temperatur in Grad	Zeit	Manometer	Druckzunahme	$\frac{dp}{dt}$	$\frac{dp}{dt}$ für die reine Lichtreaktion	k
			mm Schwefelsäure				
D	17·6	0·00 Uhr	— 122·8	5·2	2·6		
		0·02 „	117·6	5·2	2·6		
		0·04 „	112·8				
L		0·05 „	105·0	9·4	4·7	2·35	1·42
		0·07 „	95·6				
D		0·08 „	96·0	4·2	2·1		
		0·10 „	91·8				
L		0·11 „	85·1	8·3	4·15	2·30	1·42
		0·13 „	76·8				
D		0·14 „	76·9	3·2	1·6		
		0·16 „	73·7				
L		0·17 „	67·6	7·5	3·75	2·17	1·22
		0·19 „	60·1				
D		0·20 „	60·7	2·9	1·45		
		0·22 „	57·8				
L		0·23 „	52·2	6·9	3·45	2·05	1·33
		0·25 „	45·3				
D	17·5	0·26 „	46·1	2·7	1·35		
		0·28 „	43·4				
L		0·29 „	38·2	6·3	3·15	1·9	1·25
		0·31 „	31·9				
D		0·32 „	32·5	2·3	1·15		
		0·34 „	30·2				
L		0·35 „	25·5	6·1	3·05	1·92	1·26
		0·37 „	19·4				
D		0·38 „	20·0	2·1	1·05		
		0·40 „	17·9				
L		0·41 „	13·1	8·6	2·87	1·81	1·15
		0·44 „	4·5				
D		0·45 „	5·5	3·2	1·07		
		0·48 „	2·3				

usw.[2])

[1]) Diese Zahl gibt die (relative) eingestrahlte Lichtenergie an, die von Versuch zu Versuch ein wenig schwankte und jedesmal mit der Thermosäule gemessen wurde.

[2]) Der erste Abschnitt umfasst die Änderung der Konzentration des Ozons von 174 bis 142 mm Quecksilber, der letzte die von 25 bis 14 mm.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Licht / Dunkel	Temperatur in Grad	Zeit	Manometer	Druckzunahme	$\frac{dp}{dt}$	$\frac{dp}{dt}$ für die reine Lichtreaktion	k
			mm Schwefelsäure				
Ende desselben Versuchs.							
D	17·1	23·48 Uhr	— 137·0				
		24·47 „	134·5	2·5	0·042		
L		24·48 „	133·9				
	17·4	25·46 „	126·2	7·7	0·133	0·096	0·71
		26·36 „	120·0	6·2	0·124	0·088	0·75
D		26·38 „	120·2				
		28·08 „	117·7	2·5	0·028		
L	17·5	28·09 „	117·1				
		29·01 „	111·9	5·2	0·100	0·070	0·74
		31·01 „	103·2	8·7	0·073	0·042	0·51
D		31·02 „	103·3				
		32·02 „	101·3	2·0	0·033?		
L		32·03 „	101·1				
		32·41 „	98·4	2·7	0·071	0·040	0·57
		33·01 „	97·2	1·2	0·060	0·031	0·53
D		33·02 „	97·3				
		34·02 „	95·8	1·5	0·025		

Titration der Restgase ergab 14 mm O_3.

Lampe wurde immer so lange mit der Ablesung gewartet, bis sich das neue Temperaturgleichgewicht eingestellt hatte, wofür, wie das empirisch gefunden wurde, eine Minute genügte.

Am Ende jedes Versuches wurde der Ozongehalt titrimetrisch bestimmt in der Weise, dass man das Gas aus der Zelle in eine vorher evakuierte Kugel einströmen liess und diese nachher unter neutraler NH_4J-Lösung öffnete, die nach Ansäuerung mit 0·01 norm. Thiosulfat titriert wurde.

Die Strahlungsmessungen gestalteten sich folgendermassen. Dicht hinter der Zelle war eine Flächenthermosäule[1]) befestigt. Da leider die „Echtrot 5 V"-Lösung für kürzere, dem Ozon gegenüber unschädliche ultrarote Strahlen durchlässig war, musste für die Energiemessungen noch ein Trog mit einer gesättigten Ferrosulfatlösung (5 cm) vorgeschaltet werden. Dadurch wurde aber auch das Rot stark abgeschwächt und die Lichtreaktionsgeschwindigkeit sank auf das 0·123fache der normalen (Mittelwert aus 20 Zahlen. Mittlere Schwankung 15 %). Mit dem reziproken Faktor wurden dann natürlich die bei den Ver-

[1]) Beschrieben bei Bodenstein und Lütkemeyer, Zeitschr. f. physik. Chemie **114**, 208 (1925).

suchen gemessenen Energien multipliziert. Die Resultate der Absorptionsmessungen zeigt Fig. 3. Aus den gezeichneten Kurven wurden die Absorptionen abgelesen und für die Berechnung der Konstanten verwendet, wobei die Genauigkeit dieser Bestimmung der relativen Absorption im Ozon auf etwa 5 % geschätzt werden kann.

Ungünstiger liegen die Verhältnisse für die Bestimmung der absoluten, vom Ozon absorbierten Lichtenergie. Es war wegen der grossen Dunkelgeschwindigkeit wichtig, möglichst grosse Lichtintensität in der Zelle zu haben. Deshalb konnte nur die Projektionsnitralampe verwendet werden; es musste daher auf strenge Parallelität des Lichtes verzichtet werden, und ein Teil davon ging an den Seitenwänden für die Messungen verloren. Um das Verhältnis der aus der Zelle austretenden Energie zu der auf die vordere Platte durch die Blende auf-

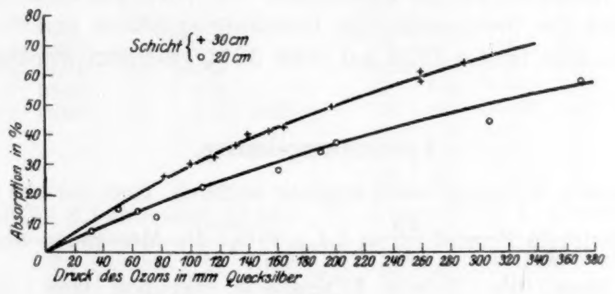


Fig. 3.

fallenden zu bestimmen, wurde die Zelle aus dem Thermostaten entfernt und das Verhältnis:

$$\frac{\text{Ausschlag an der Stelle der vorderen Quarzplatte}}{\text{Ausschlag hinter der Zelle}}$$

bestimmt. Dieses war 2·02. Für den gesuchten Umrechnungsfaktor wurde $\sqrt{2{\cdot}02} = 1{\cdot}42$ eingesetzt. Der wirkliche Wert dürfte vielleicht etwas höher liegen.

Da natürlich nicht bei jedem Versuch die absorbierte Energie gemessen wurde, so ist die Voraussetzung aller dieser Rechnungen, dass die Lichtreaktion bei gleicher Konzentration proportional der eingestrahlten Energie ist[1]). Das konnte tatsächlich experimentell bestätigt

[1]) Die Messungen ergaben (siehe unten) Abhängigkeit des Umsatzes von $\sqrt{[O_3]}$. Solche gebrochene Potenz konnte von einer Abhängigkeit des Umsatzes von der Wurzel aus der absorbierten Energie herrühren [Bromwasserstoffbildung, Bodenstein und Lütkemeyer, Zeitschr. f. physik. Chemie **114**, 208 (1925)].

werden. Die Lampe wurde dabei abwechselnd mit 4·5 und 3·75 Amp. belastet, wobei die eingestrahlten Energien sich wie 3·05 : 1 verhielten. Die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit ergab als Mittel aus 21 Zahlen (mittlere Schwankung 17 %) 3·02 : 1.

Die Thermosäule wurde mit der Hefnerlampe geeicht, die in 100 cm Entfernung die 12·7 ccm der Säule bestrahlend 8·9 ± 0·1 cm Ausschlag des Galvanometers hervorrief. Der Schwerpunkt der absorbierten Strahlung liegt bei 620 mμ; 1 cm Ausschlag entspricht daher $4\cdot83\cdot10^{15}$ absorbierte Quanten/sec.

Andererseits betrug das Volumen der Zelle II 240 ccm; 1 mm Schwefelsäure/Minute entspricht daher dem Zerfall von $36\cdot3\cdot10^{15}$ Molekeln Ozon/Sekunden.

Die Genauigkeit des Absolutwertes der absorbierten Strahlung kann mit Rücksicht auf die Unsicherheit der einzelnen Messungen, die Unsicherheit der Bestimmung des Umrechnungsfaktors und der Streuung des Lichtes in der Zelle auf etwa 30 % geschätzt werden.

Versuchsergebnisse.

Die ersten Messungsreihen ergaben sogleich, dass die von anderen Autoren benutzte Formel $\frac{dp}{dt} = k\,J_{\text{abs.}}\sqrt{[O_3]}$ die Messungen nicht wiedergeben kann, wie Tabelle 1 Spalte 8 erkennen lässt. Dagegen lieferte die Gleichung $\frac{dp}{dt} = k_1\,J_{\text{abs.}}\frac{\sqrt{[O_3]}}{[O_2]}$ recht befriedigende Konstanten[1], und nach ihr wurden daher zunächst alle Messungen berechnet. Von diesen ist nun eine Anzahl von den in der zweiten 20 cm langen Zelle ausgeführten in der folgenden Tabelle 2 zusammengestellt, die keiner Erläuterung bedarf. Aus ihr geht hervor, dass k_1 tatsächlich konstant ist, allerdings mit erheblichen Schwankungen der Einzelwerte. Diese stammen grösstenteils daher, dass die $\frac{dp}{dt}$ als kleine Differenz zweier grossen Zahlen erhalten sind, was am Anfang eines jeden Versuches, wo die Dunkelgeschwindigkeit relativ grösser war, die Messungen besonders unsicher macht, zum Teil (am Ende des Versuchs) daher, dass die Ablesungsfehler wegen der kleinen Druckdifferenzen relativ gross waren.

[1] O_2 und O_3 in mm Quecksilber, J in %, $\frac{dp}{dt}$ in mm Schwefelsäure pro Minute.

Tabelle 2.

Versuch Nr. 1. Leerausschlag 40·1.

O_3	O_2	$\frac{dp}{dt}$	Absorpt. in %	k_1	Molek. Quant.
149	80	2·7	28·8	0·61	1·9
144	87	2·3	28·0	0·60	
134	102	2·0	26·5	0·66	
127	113	1·8	25·2	0·73	
115	131	1·5	23·2	0·79	1·25
109	140	1·3	22·2	0·79	
105	146	1·25	21·5	0·86	
103	149	1·15	21·0	0·81	1·06
99	155	0·95	20·4	0·72	
93	164	0·92	19·4	0·82	
86	174	0·82	18·0	0·86	
64	207	0·45	13·4	0·87	0·65
54	222	0·34	11·4	0·89	
49	229	0·27	10·3	0·86	
30	258	0·12	6·3	0·89	0·37
27·5	262	0·090	5·8	0·77	
25	265	0·074	5·2	0·75	
24	267	0·066	5·1	0·75	
20	273	0·060	4·2	0·87	0·28

Versuch Nr. 2. Leerausschlag 38·5.

O_3	O_2	$\frac{dp}{dt}$	Absorpt. in %	k_1	Molek. Quant.
271	215	2·5	45·6	0·72	1·06
261	230	2·3	44·4	0·74	
259	233	2·2	44·2	0·72	
257	236	2·0	43·9	0·68	0·89
244	256	1·8	42·5	0·70	
233	272	1·75	41·1	0·76	
223	287	1·55	39·9	0·75	
209	308	1·42	38·0	0·80	0·73
205	314	1·30	37·4	0·77	
199	323	1·10	36·5	0·69	
171	365	0·80	32·3	0·69	
167	371	0·75	31·0	0·69	0·47
153	392	0·65	29·5	0·70	
143	407	0·57	27·8	0·70	
138	414	0·52	26·9	0·69	
132	423	0·48	26·0	0·69	0·36
52·5	542	0·10	11·0	0·69	
51	544	0·095	10·7	0·69	0·17
48	549	0·089	10·0	0·70	
28·5	578	0·040	6·0	0·73	
27	580	0·036	5·4	0·74	
25	583	0·034	5·2	0·76	0·12

Versuch Nr. 3. Leerausschlag 44·0.

O_3	O_2	$\frac{dp}{dt}$	Absorpt. in %	k_1	Molek. Quant.
325	332	2·6	51·9	0·91	0·89
307	359	2·4	50·0	0·98	
285	392	2·1	47·4	0·99	
276	405	1·9	46·3	0·98	0·73
268	417	1·6	45·3	0·90	
261	428	1·4	44·4	0·87	
249	446	1·35	43·0	0·87	0·56
238	462	1·32	41·8	0·91	
233	470	1·30	41·2	0·97	
227	479	1·20	40·5	0·91	
222	487	1·05	39·8	0·86	
212	502	1·00	38·4	0·90	0·46
208	508	0·95	37·8	0·90	
196	526	0·90	36·2	0·93	
170	565	0·68	32·2	0·91	
166	571	0·63	31·7	0·90	0·36
162	577	0·57	31·0	0·83	
156	586	0·44	30·1	0·69	
121	638	0·40	24·3	0·95	
111	653	0·38	22·6	1·03	
107	659	0·27	21·9	0·79	0·22
43	755	0·071	9·0	0·92	
40	760	0·060	8·4	0·86	
30	775	0·040	6·3	0·89	0·10

Versuch Nr. 4. Leerausschlag 42.

O_3	O_2	$\frac{dp}{dt}$	Absorpt. in %	k_1	Molek. Quant.
167	90	2·45	31·8	0·54	1·5
162	98	2·35	31·0	0·58	
158	104	2·17	30·4	0·59	
153	111	2·05	29·5	0·63	
144	125	1·90	28·0	0·71	1·3
141	130	1·80	27·5	0·71	
138	134	1·75	26·9	0·76	
131	144	1·62	25·9	0·79	1·2
129	147	1·45	25·5	0·74	
119	162	1·30	23·9	0·82	
113	171	1·13	22·9	0·81	
104	184	1·00	21·3	0·85	
98	193	0·84	20·2	0·81	0·81
69	237	0·46	14·5	0·90	
67	240	0·43	14·0	0·89	
64	246	0·40	13·4	0·91	
60	250	0·33	12·6	0·84	0·51
57	255	0·27	11·9	0·78	0·44
55	258	0·25	11·5	0·76	
27	300	0·09	5·7	0·91	0·30
23	306	0·060	4·8	0·80	
21	309	0·042	4·4	0·65	
18·5	313	0·041	3·9	0·80	
18	314	0·038	3·8	0·77	0·19

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Versuch Nr. 5. Leerausschlag 39·1.

O_3	O_2	$\frac{dp}{dt}$	Absorption in %	k_1	Molekel / Quanten
156	69	3·0	30·0	0·55	1·95
154	72	2·8	29·8	0·55	
148	81	2·5	28·7	0·58	
139	95	2·25	27·1	0·67	
133	104	1·95	26·2	0·68	
126	114	1·60	25·1	0·66	1·20
122	120	1·45	24·4	0·66	
120	123	1·35	24·1	0·64	
116	129	1·25	23·3	0·65	
112·5	135	1.20	22·8	0·68	1·05
93·5	162	0·82	19·4	0·70	
89	169	0·77	18·7	0·74	
82	179	0·65	17·2	0·74	
78	185	0·60	16·4	0·76	0·71
75	190	0·53	15·7	0·73	
70	198	0·47	14·7	0·74	
67	203	0·40	14·0	0·70	
60	213	0·32	12·6	0·69	
55	221	0·28	11·5	0·72	0·47
13	284	0·025	2·7	0·72	
12	285	0·022	2·5	0·72	
10·5	288	0·018	2·2	0·72	
9·5	290	0·016	2·0	0·78	0·16

Mittelwerte.

Versuch Nr.	Ozon von bis (in mm Quecksilber)	Sauerstoff von bis (in mm Quecksilber)	k_1 Mittel	k_1 für den Leerausschlag 40·0 berechnet
1	127—20	113—273	0·814	0·812
2	271—25	215—583	0·719	0·746
3	325—30	332—775	0·901	0·820
4	144—18	125—314	0·800	0·762
5	139—9·5	95—290	0·706	0·723
				Mittel 0·774

Ob die Ermittelung der Lichtreaktion durch Substraktion der Dunkelgeschwindigkeit von der direkt gemessenen berechtigt ist, ist an sich nicht zu entscheiden. Aber im vorliegenden Falle lässt sich das doch sehr wahrscheinlich machen. Erstens ist die Dunkelreaktion wesentlich höherer „Ordnung“ als die im Licht. Dadurch entfällt auf sie bei hohen Ozonkonzentrationen bis 70% der gesamten Umsetzung, bei niederen nur ein geringer Bruchteil — etwa 10%. Nach dem Abzug dieser sehr stark wechselnden Beträge bleiben für die reine

Lichtreaktion Werte, die sich einem einfachen Gesetz unterordnen, und das spricht mit grosser Wahrscheinlichkeit dafür, dass die Substraktion berechtigt und dass die Lichtreaktion richtig ermittelt ist.

Ein zweiter Grund ist der folgende: Die Grösse der Dunkelreaktion ist in den beiden Zellen eine sehr verschiedene, in Zelle I (vor der verderblichen „Reinigung") nur etwa 0·2 von der in Zelle II. Trotzdem stellt auch hier die Formel die Beobachtungen gut dar (siehe Tabelle 3), sogar mit wesentlich geringeren Schwankungen, weil die Genauigkeit der Einzelmessungen grösser ist.

Tabelle 3. Versuch am 8.—12. 7. 1924.
Zelle 30 cm lang. Leerausschlag nicht gemessen.

O_3	O_2	$\frac{dp}{dt}$	Absorption in %	k_1
390	187	2·57	76·6*	0·32
382	200	2·32	76·0*	0·31
366	223	2·02	73·7*	0·31
350	247	1·69	71·5*	0·31
331	276	1·50	69·2*	0·32
326	283	1·40	68·7*	0·32
313	303	1·20	67·0*	0·31
301	321	1·12	65·2*	0·32
294	331	1·05	64.0	0·32
282	349	1·00	62·2	0·33
274	361	0·97	61·3	0·35
260	382	0·86	59·0	0·34
240	412	0·75	56·0	0·36
200	473	0·50	49·7	0·33
195	480	0·48	48·7	0·33
176	508	0·41	45·2	0·34
165	545	0·35	43·3	0·34
154	561	0·30	41·0	0·33
147	571	0·28	39·7	0·33
140	583	0·255	38·4	0·33
134	592	0·240	37·0	0·33
87	661	0·113	25·8	0·31
65	694	0·080	20·0	0·35
58	704	0·070	18·0	0·36

Mittel 0·329

* Diese Absorption ist extrapoliert.

Es ist daher sicher, dass die Zerlegung der Gesamtdruckzunahme in zwei voneinander unabhängige Summanden im vorliegenden Falle berechtigt ist. Dabei ist es natürlich durchaus nicht ausgeschlossen, dass die grossen Korrekturen die Beobachtungen etwas entstellen, so dass die Funktion $\sqrt{[O_3]}$ etwas zufällig über das grosse Gebiet die

Versuche gut wiedergibt und genaueren Messungen gegenüber durch eine ähnliche ersetzt werden müsste.

Aber es erweist sich, dass sie auch schon gegenüber der Genauigkeit dieser Versuche Grenzen besitzt. Oberhalb der Konzentration von etwa 60% Ozon fällt die Konstante k_1 [1]). Auch Abweichungen anderer Art wurden gefunden, und zwar, wenn der Gesamtdruck niedrig ist. In der Tabelle 4 sind einige Versuche bei kleineren Drucken angeführt. Hier versagt die Formel vollständig, und je kleiner der Druck ist, desto grösser werden die Abweichungen.

Tabelle 4.

Versuch Nr. 6. Leerausschlag 42.

O_3	O_2	$\frac{dp}{dt}$	Absorpt. in %	k_1	Molek. Quant.
89	43	1·85	18·8	0·45	1·8
85	49	1·65	17·8	0·49	
82	53	1·55	17·2	0·53	
78	59	1·37	16·4	0·56	
71	70	1·20	14·9	0·67	
57	91	1·05	12·0	1·06	1·6
46	108	0·78	9·7	1·28	
41	115	0·63	8·6	1·31	
35	124	0·45	7·3	1·28	
30	131	0·36	6·3	1·36	
15	153	0·12	3·15	1·52	0·71

Versuch Nr. 7. Leerausschlag 42.

O_3	O_2	$\frac{dp}{dt}$	Absorpt. in %	k_1	Molek. Quant.
41	14	1·30	8·6	0·35	2·8
37·5	18	1·05	7·9	0·39	
33	24·5	0·90	6·9	0·56	2·4
31	27·5	0·83	6·5	0·62	
28	32	0·75	5·9	0·77	
25·5	36	0·62	5·35	0·84	2·1
23·5	38·5	0·50	4·9	0·83	
22	41	0·45	4·6	0·89	
10·5	59	0·14	2·2	1·15	1·2

Versuch Nr. 8. Leerausschlag 36.

O_3	O_2	$\frac{dp}{dt}$	Absorpt. in %	k_1	Molek. Quant.
37·5	10·5	0·95	7·9	0·21	2·6
36·0	13·0	0·83	7·6	0·24	
34·5	15·0	0·77	7·25	0·26	2·3
32·0	19·0	0·67	6·7	0·33	
28·0	25·0	0·59	5·9	0·47	
25·0	29·5	0·50	5·25	0·55	2·0
23·5	32	0·40	4·9	0·60	
22·0	34	0·35	4·6	0·55	
19·0	38·5	0·265	4·0	0·60	
16·5	42·5	0·22	3·46	0·68	1·4
14·5	45·5	0·18	3·05	0·74	
7·0	56	0·055	1·47	0·78	
6·5	57	0·053	1·37	0·87	0·84

Versuch Nr. 9. Leerausschlag 40.

O_3	O_2	$\frac{dp}{dt}$	Absorpt. in %	k_1	Molek. Quant.
18·5	7·0	0·54	3·9	0·22	2·7
17·7	8·4	0·50	3·7	0·27	
16·6	10·0	0·43	3·5	0·30	
16·0	10·9	0·38	3·35	0·31	2·2
15·1	12·3	0·35	3·17	0·35	
13·5	14·7	0·29	2·85	0·41	
12·1	16·8	0·26	2·55	0·49	
10·7	18·9	0·20	2·25	0·51	1·7
10·2	19·6	0·18	2·15	0·52	
9·1	21·3	0·17	1·91	0·63	
7·4	23·8	0·10	1·55	0·57	
6·7	24·9	0·074	1·41	0·51	
6·0	26·0	0·065	1·21	0·57	1·1
2·8	30·5	0·020	0·59	0·62	0·66

Es lag daher nahe, das Verhalten des Ozons bei ganz kleinen Drucken zu untersuchen. Die Tabelle 5 zeigt die Resultate. Die Beobachtungen gestalten sich hier wegen der kleinen Druckdifferenzen

[1]) Dieses Gebiet wurde zur Bildung der Mittelwerte der Tabelle 2 nicht herangezogen.

Tabelle 5.

Versuch Nr. 10. Leerausschlag 36·4.

O_3	O_2	$\frac{dp}{dt}$	Absorpt. in %	k_2	Molek. Quant.
11·3	3·6	0·31	2·4	0·129	2·46
10·3	5·1	0·27	2·15	0·125	2·38
9·5	6·3	0·20	2·00	0·100	1·90
8·7	7·5	0·20	1·83	0·109	2·08
7·3	9·6	0·18	1·53	0·117	2·23
6·4	11·0	0·12	1·35	0·089	1·69
5·1	12·9	0·078	1·07	0·073	1·39
4·3	14·1	0·065	0·99	0·066	1·25
3·5	15·3	0·050	0·73	0·069	1·31
3·2	15·8	0·043	0·67	0·064	1·21

Versuch Nr. 11. Leerausschlag 40·2.

O_3	O_2	$\frac{dp}{dt}$	Absorpt. in %	k_2	Molek. Quant.
5·9	2·2	0·15	1·25	0·120	2·28
5·4	3·0	0·12	1·13	0·106	2·02
5·0	3·6	0·10	1·05	0·095	1·80
4·5	4·3	0·09	0·94	0·096	1·83
2·3	7·6	0·052	0·48	0·108	2·06
1.5	8·6	0·033	0·31	0·107	2·04
				Mittel 0·105	

Versuch Nr. 12. Leerausschlag 39·7.

O_3	O_2	$\frac{dp}{dt}$	Absorption in %	k_2	Molekel Quanten
5·8	2·2	0·14	1·22	0·115	2·20
5·1	3·2	0·10	1·07	0·094	1·80
4·3	4·4	0·085	0·90	0·095	1·81
3·8	5·2	0·078	0·80	0·098	1·87
3·3	5·9	0·063	0·69	0·092	1·75
2·8	6·6	0·053	0·59	0·090	1·72
2·4	7·3	0·040	0·50	0·080	1·52
				Mittel 0·095	

und kleinen Zerfallsgeschwindigkeiten besonders schwierig. Auch die Ungenauigkeit der Restgasanalyse dürfte sich bemerkbar machen, da sie nicht mehr als auf 0·2 mm genau ist. Aber es zeigt sich doch mit Sicherheit, dass die Formel $\frac{dp}{dt} = k_1 J_{\text{abs.}} \frac{[O_3]^{1/2}}{[O_2]}$ hier ganz unbrauchbar ist; dagegen scheint bei Gesamtdrucken unter 10 mm die Formel $\frac{dp}{dt} = k_2 \cdot J_{\text{abs.}}$ die Versuche ziemlich gut wiederzugeben (Versuche 11 und 12). Um hierfür noch mehr Belege zu schaffen, war kräftigere Belichtung nötig. Es wurden daher die weiteren Versuche mit der gesamten Strahlung der Nitralampe ausgeführt. Die Absorption wurde dabei zunächst nicht gemessen, sondern, was bei den kleinen Konzentrationen statthaft ist, der Ozonkonzentration proportional gesetzt. Die Dunkelgeschwindigkeit ist dann zu vernachlässigen, da sie nicht über 3% der Gesamtdruckzunahme steigt, und der ganze Versuch ist in einigen Stunden beendet. Die Gasmischungen wurden jetzt so her-

gestellt, indem die Zelle mit immer nahezu derselben Menge fast reinen Ozons gefüllt und dann reiner Elektrolytsauerstoff zugesetzt wurde. Auch die Richtigkeit der Restgasanalyse wurde geprüft, indem in einigen Versuchen der ganze Gasinhalt der Zelle durch Waschflaschen mit NH_4J-Lösung durchgesaugt wurde. Die Resultate dieser Versuche waren mit denen der Tabelle 5 identisch. Bei hohen Sauerstoffdrucken verläuft auch bei diesen kleinen Ozonkonzentrationen die Reaktion normal nach $\frac{dp}{dt} = k_1 J_{\text{abs.}} \frac{[O_3]^{1/2}}{[O_2]}$ (Versuche 19 und 20). Bei kleineren Sauerstoffkonzentrationen machen sich zwei Erscheinungen bemerkbar: 1. hemmt Sauerstoff die Reaktion nicht genau proportional $\frac{1}{[O_2]}$, 2. die massgebende Potenz der Ozonkonzentration sinkt von 0·5 allmählich auf 0. Unter 10 mm hemmt der Sauerstoff fast überhaupt nicht mehr, und die Reaktion wird dann am besten durch die Formel $\frac{dp}{dt} = k_2 \cdot J_{\text{abs.}}$ dargestellt. Die Konstanten fallen ein wenig, doch kann man, gestützt auf die Ergebnisse dieser Versuche, mit Sicherheit auf noch kleinere Drucke extrapolieren und für diese die Formel $\frac{dp}{dt} = k_2 J_{\text{abs.}}$ als exakt richtig anerkennen.

Es war interessant, die Konstante k_2 in $\frac{\text{Moleküle}}{\text{Quanten}}$ zu bestimmen. Die Spalte 6 der Tabelle 5 zeigt die Resultate. Als Mittel kommt $1{\cdot}9 \frac{\text{Moleküle}}{\text{Quanten}}$ heraus mit einer Unsicherheit (vgl. S. 344) von etwa 30%.

Die Quantenempfindlichkeit bei höheren Drucken zeigt die Spalte 6 der Tabellen 2, 3 und 4.

In älteren Arbeiten ist gezeigt worden, dass die Reaktion durch Edelgase, aber auch durch Stickstoff, Kohlendioxyd und dergleichen beschleunigt wird. Um diese Erscheinung zu verfolgen, wurden weitere Versuche mit einem Zusatz von Helium ausgeführt. Die Tabelle 7 zeigt die Resultate dieser Messungen. Die in der Spalte 5 befindlichen Konstanten k_3 sind nach der Formel $\frac{dp}{dt} = k_3 J_{\text{abs.}} \frac{[O_3]^{1/2}}{[O_2] + 0{\cdot}13\,[He]}$ berechnet. Das bedeutet natürlich, dass Helium die Reaktion nicht beschleunigt, sondern ebenso wie Sauerstoff hemmt, nur in viel geringerem Masse. Auch einige Versuche mit kleinen Mengen Ozon und viel Helium sind hier angeführt; sie lassen sich ebensowenig wie die Versuche mit Ozon und Sauerstoff allein bei kleinen Drucken nach der benutzten Formel darstellen.

Tabelle 6. Weisses Licht.

Versuch Nr. 13.

O_3	O_2	$\frac{dp}{dt}$	k_2
4·6	4·0	0·37	0·081
3·5	5·6	0·26	0·074
2·5	6·8	0·20	0·080
2·2	7·5	0·15	0·068
1·7	8·3	0·14	0·083
1·1	9·0	0·07	0·064

Versuch Nr. 14.

O_3	O_2	$\frac{dp}{dt}$	k_2
4·8	3·5	0·38	0·079
3·8	5·0	0·31	0·082
3·0	6·2	0·26	0.087
2·4	7·1	0·20	0·083
1·9	7·8	0·15	0·079
1·5	8·4	0·13	0·087
1·1	9·0	0·09	0·081
0·7	9·6	0·055	0·079

Versuch Nr. 15.

O_3	O_2	$\frac{dp}{dt}$	k_2
5·0	1·6	0·42	0·084
3·9	3·2	0·31	0·079
3·2	4·3	0·24	0·075
2·5	5·3	0·20	0·080
1·7	6·5	0·135	0·079
1·1	7·4	0·090	0·082
0·7	8·0	0·053	0·076

Versuch Nr. 16.

O_3	O_2	$\frac{dp}{dt}$	k_2
6·7	12·0	0·49	0·073
5·5	13·8	0·41	0·075
4·5	15·3	0·32	0·071
3·7	16·7	0·25	0·068
3·0	17·7	0·19	0·063
2·1	19·1	0·12	0·057
1·5	20·0	0·07	0·047
1·2	20·5	0·055	0·048

Versuch Nr. 17.

O_3	O_2	$\frac{dp}{dt}$	k_2
6·3	20·0	0·35	0·054
5·6	21·0	0·28	0·050
4·6	22·5	0·23	0·050
3·9	23·5	0·20	0·051
3·3	24·4	0·17	0·051
2·5	25·6	0·11	0·044
1·5	27·1	0·055	0·034

Versuch Nr. 18.

O_3	O_2	$\frac{dp}{dt}$	k_2
6·3	38·5	0·24	0·038
5·7	39·5	0·19	0·033
5·0	40·5	0·19	0·039
4·1	42·0	0·13	0·031
3·1	43·5	0·10	0·032
2·9	43·8	0·09	0·032
2·4	44·5	0·077	0·032
1·9	45·2	0·050	0·026
1·4	46·0	0·040	0·028

Versuch Nr. 19.

O_3	O_2	$\frac{dp}{dt}$	k_2	k_1
6·9	72·0	0·13	0·0189	0·52
6·0	73·4	0·12	0·0200	0·61
5·3	74·4	0·09	0·0170	0·55
4·6	75·4	0·07	0·0152	0·52
4·1	76·1	0·06	0·0146	0·55
3·5	77·0	0·042	0·0120	0·49
2·9	77·9	0·035	0·0121	0·55
2·4	78·6	0·030	0·0125	0·61

Versuch Nr. 20.

O_3	O_2	$\frac{dp}{dt}$	k_2	k_1
7·2	93·0	0·12	0·0167	0·57
6·8	93·6	0·10	0·0147	0·53
6·3	94·4	0·075	0·0120	0·45
5·8	95·0	0·070	0·0120	0·48
5·1	96·0	0·064	0·0125	0·53
4·2	97·4	0·038	0·0091	0·44
3·2	99·0	0·026	0·0075	0·45
2·8	99·6	0·020	0·0071	0·42

Tabelle 7. Mit Helium.

Versuch Nr. 21.
Leerausschlag 39; *He* 294 mm.

O_3	O_2	$\frac{dp}{dt}$	Absorpt. in %	k_3
95	43	1·8	19·8	0·75
94	44·5	1·6	19·6	0·68
90	50·5	1·4	18·8	0·69
89	52	1·3	18·6	0·67
86	58	1·2	17·9	0·69
83·5	62	1·15	17·4	0·72
80	67	1·00	16·7	0·71
77	71	0·85	16.1	0·66
74·5	75	0·80	15·6	0·69
70·5	81	0·75	14·8	0·73
67·5	87	0·70	14·2	0·74
64	92	0·64	13·4	0·77
60·5	97	0·57	12·7	0·77
57	102	0·50	12·0	0·77
39	129	0·26	8·2	0·85
36	134	0·23	7·6	0·87
23	154	0·095	4·8	0·82
21	157	0·085	4·4	0·80

Versuch Nr. 22.
Leerausschlag 40; *He* 269 mm.

O_3	O_2	$\frac{dp}{dt}$	Absorpt. in %	k_3
140	125	1·90	27·3	1·02
132	137	1·60	26·0	0·99
126	146	1·30	25·1	0·85
121	153	1·20	24·2	0·86
116·5	159	1·25	23·5	0·98
112	166	1·05	22·7	0·90
108	172	1·00	22·1	0·96
104	178	0·80	21·3	0·80
100	184	0·72	20·6	0·78
79	216	0·37	16·6	0·78
77	219	0·36	16·2	0·66
73	225	0·32	15·3	0·64
41·5	286	0·13	8·7	0·76
41	287	0·12	8·6	0·71
36	294	0·11	7·5	0·81
35·5	295	0·10	7·4	0·75
35	296	0·095	7·3	0·73
34	298	0·090	7·1	0·73
33	299	0·085	6·9	0·73
32	301	0·075	6·7	0·68

Versuch Nr. 23.
Leerausschlag 42; *He* 275 mm.

O_3	O_2	$\frac{dp}{dt}$	Absorpt. in %	k_3
131	141	1·75	25·9	1·08
124	151	1·55	24·8	1·10
119	159	1·30	24·0	0·97
114	166	1·15	23·1	0·94
111	172	1·05	22·5	0·93
107	178	1·00	21·8	0·95
105	181	0·95	21·5	0·95
100	188	0·87	20·6	0·93
96·5	193	0·65	20·1	0·75
90·5	202	0·60	19·0	0·79
84·5	211	0·57	17·8	0·85
80	218	0·52	16·8	0·86
65	240	0·40	13·6	0·99
61	246	0·34	12·8	0·96
57	252	0·30	12·0	0·96
53·5	258	0·26	11·2	0·92
50·5	263	0·22	10·6	0·87
45·5	270	0·18	9·5	0·86
25·5	300	0·068	5·25	0·85
24·0	302	0·060	5·05	0·82
15·0	316	0·032	3·15	0·91

Versuch Nr. 24. *He* 86 mm.

O_3	O_2	$\frac{dp}{dt}$	Absorpt. in %	k_2
9·0	2·9	0·20	1·89	0·106
8·4	3·8	0·17	1·76	0·097
7·6	5·0	0·14	1·60	0·088
6·7	6·4	0·105	1·41	0·074
5·6	8·1	0·085	1·17	0·073
4·5	9·7	0·065	0·95	0·069
3·6	11·2	0·045	0·76	0·060

Versuch Nr. 25. *He* 402 mm.

O_3	O_2	$\frac{dp}{dt}$	Absorpt. in %	k_2
7·6	3·6	0·17	1·60	0·106
6·7	5·0	0·125	1·41	0·089
6·2	5·8	0·100	1·30	0·077
5·9	6·2	0·078	1·24	[illegible]063
5·3	7·1	0·067	1·11	[illegible]0
4·9	7·7	0·059	1·[illegible]	0·058
4·2	8·7	0·040	0·8[illegible]	0·046
3·4	9·9	0·029	0·71	0·040
2·9	10·6	0·025	0·61	0·041
2·6	11·0	0·020	0·55	0·037

Endlich wurden einige Versuche mit Chlor angestellt. Es konnte dabei die von anderer Seite im hiesigen Institut beobachtete Tatsache bestätigt werden, dass schon minimale Mengen Chlor (1 bis 2 mm) die Dunkelgeschwindigkeit bei Zimmertemperatur auf ein Zehntel verlangsamen. Aber auch für die Lichtreaktion genügen diese Spuren Chlor, um die Zersetzungskurven ganz zu entstellen. Es treten im Lichte typische Ermüdungserscheinungen auf, und die Reaktion wird äusserst schlecht reproduzierbar. Die einfachen Verhältnisse, die von Weigert im blauen Licht gefunden waren, treten im roten Licht nicht auf. Die „Ordnung" der Reaktion ist wahrscheinlich höher als $J_{abs.} \frac{[O_3]^{1/2}}{[O_2]}$, doch wurde diese Angelegenheit nicht genauer untersucht.

Besprechung der Versuchsergebnisse.

Es ist für die Deutung des Mechanismus der Ozonzersetzung nützlich zu untersuchen, wie sich die hier dargestellten Versuchsergebnisse zu dem verhalten, was früher von anderen Verfassern gefunden wurde. Was zunächst die Arbeit von Griffith und McWillie betrifft, so findet man hier eine vollkommene Übereinstimmung. Ihre Versuche lassen sich besser nach der Formel $\frac{dp}{dt} = k_1 \cdot J_{abs.} \frac{\sqrt{[O_3]}}{[O_2]}$ als nach der von den Verfassern benutzten $\frac{dp}{dt} = k \cdot J_{abs.} \sqrt{[O_3]}$ berechnen[1]. Auch für Helium bestätigt sich die Formel $\frac{dp}{dt} = \frac{k_3 \cdot J_{abs.} \sqrt{[O_3]}}{[O_2] + a[He]}$ und zwar auch mit $a = 0{\cdot}13$ wie bei meinen Messungen. Analog lassen sich auch Gemische mit Ar, N_2, CO, CO_2 darstellen. Tabelle 8 zeigt z. B., dass für N_2 $a = 0{\cdot}28$ ist.

Nicht ganz so übersichtlich sind die Beobachtungen von Warburg. Allerdings lässt sich aus seinen Versuchen mit Helium und mit Stickstoff nach meiner Formel für Helium $a \leqq 0{\cdot}16$, für Stickstoff $a = 0{\cdot}26$ berechnen, in befriedigender Übereinstimmung. Auch seine Tabelle IV (Ozon und Sauerstoff, feucht, ohne Linse) ergibt konstante k_1. Dagegen ergibt trockenes Gas (Tabelle I) steigende, feuchtes mit Linse (Tabelle V) fallende Werte für k_1. Bei diesen letzteren stören vielleicht — bei der auf einen Teil des Gasraumes konzentrierten Strahlung — die auch schon vom Verfasser in Betracht gezogenen Verarmungserscheinungen. Die Wirkung der Trocknung aber ist mit meinen

[1]) Für $J_{abs.}$ ist nach dem Vorgange von Griffith entsprechend den kleinen Ozonkonzentrationen der mit ihr proportionale Ozondruck im Millimeter Quecksilber eingesetzt.

Tabelle 8. Arbeit von Griffith.

Ozon + Sauerstoff.

O_3	O_2	$\frac{dp}{dt}$	k_1	k nach Griffith
79·5	680	0·67	0·640	95
75·5	685	0·71	0·750	109
73·5	687	0·64	0 700	102
69·5	690	0·55	0·660	96
59·5	700	0·42	0·640	92
58·5	702	0·405	0·635	91
55·5	704	0·37	0·633	90
51·0	709	0·31	0·607	86
50·5	710	0·29	0·575	81
48·0	712	0·275	0·592	83
41·0	719	0·21	0·575	80
40·0	720	0·20	0·575	80
38·0	722	0·185	0·565	78
35·0	725	0·167	0·588	81
27·5	732	0·108	0·553	73
23·0	737	0 092	0·615	83
17·8	742	0·061	0·605	81
15·8	744	0·054	0·637	85
			Mittel 0·637	

Ozon-Sauerstoff-Helium

O_3	O_2	He	$\frac{dp}{dt}$	k_3
58·5	585	115	0·51	0·690
51·5	515	195	0·46	0·680
48·5	485	225	0·43	0·660
47·0	470	240	0·435	0·680
46·0	460	250	0·41	0·655
44·0	440	275	0·40	0·665
33·0	330	400	0·31	0·615
30·5	305	430	0·29	0·625
28·0	280	455	0·27	0·630
26·0	260	470	0·245	0·597
25·5	255	490	0·24	0·605
19·5	195	545	0·20	0·625
			Mittel	0·642

Ozon-Sauerstoff-Stickstoff

O_3	O_2	N_2	$\frac{dp}{dt}$	k_3
52·6	526	181	0·415	0·634
50·7	507	202	0·405	0·636
49·7	497	213	0·344	0·631
42·0	420	298	0·322	0·597
41·5	415	304	0·333	0·628
39·0	390	330	0·300	0·590
35·6	356	368	0·276	0·595
33·1	331	396	0·253	0·594
29·7	297	433	0·235	0·614
24·8	248	487	0·197	0·613
17·5	175	568	0·136	0·625
10·2	102	648	0·068	0·617
			Mittel	0·614

Ergebnissen nicht im Einklang, — bei mir verhielten sich „trockene" Gase, die bei fast allen Versuchen benutzt wurden, wie „feuchte" (Tabelle 6), denen eine Spur Feuchtigkeit mit dem elektrolytischen Sauerstoff zugeführt wurde. Sehr wohl aber können hier wesentliche Unterschiede zwischen der Wirkung der ultravioletten und der roten Strahlen vorhanden sein.

Tabelle 9. Arbeit von Warburg.

Tabelle IV. Ohne Linse. Feuchtes Gas.

O_3 in %	φ nach Warburg	k_1	Eingestrahlte Energie in g/cal. 10^{-5}
0·91	1·84	1·92	295
2·77	2·89	1·69	280
3·54	3·48	1·79	326
4·23	3·68	1·72	299
5·43	4·27	1·73	345
5·84	4·94	1·92	277
7·80	5·61	1·85	248
8·60	5·88	1·83	238
8·49	7·08	2·21	184
	Mittel	1·85	

Tabelle V. Mit Linse. Feuchtes Gas.

O_3 in %	φ nach Warburg	k_1	Eingestrahlte Energie in g/cal. 10^{-5}
0·80	1·49	1·67	197
1·30	1·86	1·61	253
2·20	2·77	1·82	230
2·49	1·97	1·23	602
4·47	2·85	1·29	253
6·56	3·32	1·21	282
10·50	4·23	1·18	244

Tabelle I. Ohne Linse. Trockenes Gas.

O_3 in %	φ nach Warburg	k_1	Eingestrahlte Energie in g/cal. 10^{-5}
0·47	0·25	0·38	449
0·75	0·44	0·51	244
1·85	0·68	0·49	227
2·92	1·48	0·84	200
9·29	3·13	0·93	275

Was die Untersuchung von Weigert anlangt, so zeigen die zu Mittelwerten — getrennt für grosse und kleine Ozondrucke — zusammengefasste Konstanten, dass bei der längsten (43 cm) von ihm benutzten Schicht die wirkliche Ordnung der Reaktion niedriger als 1 war. Die Lichtabsorption war aber auch bei dieser Schicht nicht ganz vollständig, da Ozon auch längerwellige ultraviolette Strahlen bis 360 $\mu\mu$, wenn auch sehr schwach, absorbiert. (Die Mittelwerte der Konstanten von Weigert für 11 cm = 1·77, für 21 cm = 2.04 und für 43 cm = 2·17.) Es liegt also $J_{abs.}$ zwischen $k \cdot [O_3]^0$ und $k \cdot [O_3]^1$, und es muss die nach der hier benutzten Formel berechnete „Reaktionsordnung" zwischen $\frac{[O_3]^{1/2}}{[O_2]}$ und $\frac{[O_3]^{3/2}}{[O_2]}$ liegen, d. h. in dem von Weigert untersuchten Konzentrationsintervall nahe 1 sein.

Frl. v. Bahr hat ihre Reaktion als „I. Ordnung" bei unvollständiger Absorption bezeichnet. Das ist irreführend. In Wahrheit ist bei ihr die Geschwindigkeit nur bedingt durch die absorbierte Energie, unab-

Tabelle 10. Arbeit von E. v. Bahr.

Tabelle 1. 15 mm Druck.

Zeit in Min.	Licht-absorpt. in %	O_3 relativ	k_2 [1]
0·0	64	210	1·23
0·5	50	140	0·97
1·0	38	97	0·97
1·5	28	65	0·92
2·0	20·5	43	0·61
2·5	15·0	32	0·52
3·0	12·0	25	0·80
3·5	8·0	17	1·08
4·0	5·0	10	0·89
4·5	3·0	6	

Abhängigkeiten der Konstanten vom Druck.

Druck in mm	k [2]	Zahl der Versuche
10	11·5	2
15	11·9	14
25	11·5	1
30	8·1	2
45	10·5	1
50	10·4	2
60	7·2	1
75	9·0	1
80	10·5	1
100	7·5	2
110	9·3	1
250	16·0 (8·7)	1
400	23·0 (11·4)	1
700	42·0 (19·5)	1

hängig von der Konzentration, in bezug auf diese also nullter Ordnung, wie eine beliebig herausgegriffene Tabelle aus ihrer Arbeit zeigt. Und das ist in bester Übereinstimmung mit dem, was Warburg gefunden hat, da Frl. v. Bahr immer nur sehr wenig, jedenfalls unter 5 mm Ozon hatte. Was die Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit vom Druck anbelangt, so möchte ich auf einen Satz ihrer Arbeit hinweisen, der massgebend für die Beurteilung der Genauigkeit dieser Arbeit ist. Frl. v. Bahr schreibt nämlich, dass Luft, Kohlensäure und Sauerstoff genau dieselbe hemmende Wirkung ausüben. Nach den Arbeiten von Warburg und Griffith dagegen verhalten sich die Wirkungen dieser Gase wie 0·4 : 0·8 : 1·0. Die beigefügte Tabelle enthält die Mittelwerte Bahrscher Zahlen, und zwar ist k_1 unter Annahme der umgekehrten Proportionalität mit dem herrschenden Gasdruck berechnet. Wenn man annimmt, dass Frl. v. Bahr bei höheren Drucken Ozon mit Luft verdünnt hat, so bekommt man die eingeklammerten Zahlen.

Diese kurze Übersicht der wichtigsten Arbeiten zeigt, dass ihre Resultate voneinander durchaus nicht so verschieden sind, wie es nach den eigenen Angaben der Verfasser zu sein schien. Es besteht anscheinend nur ein wichtiger Unterschied zwischen den Reaktionen

[1] Aus der Formel: $\frac{dp}{dt} = k_2 \cdot J_{abs.}$

[2] Berechnet aus $\frac{dp}{dt} = k \cdot \frac{J_{abs.}}{[O_2]}$.

im roten und ultravioletten Licht; Warburg und Frl. v. Bahr finden, dass bei kleinen Partialdrucken des Ozons Proportionalität mit der absorbierten Lichtenergie auch bei Gesamtdrucken bis zu einer Atmosphäre erhalten bleibt, dagegen fand ich, dass diese Proportionalität im roten Licht nur bei sehr kleinem Gesamtdruck besteht. Dabei ist die Quantenempfindlichkeit im roten Licht bedeutend kleiner — etwa um das zehnfache —, wobei die Energiequanten selbst 2·5mal kleiner geworden sind.

Wenn danach also die Mannigfaltigkeit der bisherigen Beobachtungen über den photochemischen Ozonzerfall einer wesentlich grösseren Einheitlichkeit Platz gemacht hat, so bleiben doch noch eine Reihe von Tatsachen, deren gemeinsame Deutung schwierig ist: die bei grösseren Konzentrationen herrschende Proportionalität des Umsatzes mit $J_{abs.} \cdot [O_3]^{1/2}$ und die bei niedrigen geltende mit $J_{abs.}$, der Unterschied im Verlauf der Zersetzung im roten und im ultravioletten Licht[1]), die Hemmung durch Sauerstoff und Fremdgase.

Allen diesen Tatsachen durch eine vollständige Theorie des Ozonzerfalls gerecht zu werden, scheint noch nicht möglich. Immerhin lässt sich doch einiges schon mit Sicherheit sagen.

Wegen der völlig gleichartigen, nur graduell verschiedenen Hemmung seitens der verschiedenen Gase ist es ganz ausgeschlossen, dass diese auf einem spezifisch chemischen Vorgang beruht: die Annahme von Jahn, dass ein Gleichgewicht $O_3 \rightleftarrows O_2 + O$ massgebend sei, die schon thermodynamisch nicht sehr wahrscheinlich ist, wird dadurch ausgeschlossen. Die Hemmung muss physikalischer Art sein. Die durch Absorption eines Quantes aktivierte Ozonmolekel kann ihre Energie verlieren durch Zusammenstösse mit irgendeiner anderen Molekel, und für dieses Übernehmen der Energie sind die verschiedenen Molekülgattungen verschieden geeignet. Von anderer Seite sind mehrere Arbeiten über die Hemmung der Fluoreszenz von Jod und Quecksilber durch Zusatz verschiedener Gase veröffentlicht worden. Die Reihenfolge der hemmenden Wirkung verschiedener Gase ist in diesen und in meinen Versuchen in grossen Zügen dieselbe. Diese Fähigkeit — offenbar ein Mass der Unelastizität der Zusammenstösse — steht in einem Zusammenhang mit den, auf dem Wege der Elektronenstossmethode ermittelten Anregungsspannungen.

Aus gewissen, allerdings nicht ganz sicheren Annahmen lässt sich auch die Lebensdauer des angeregten Ozons abschätzen. Fig. 4 stellt

---

[1]) Wenn dieser nicht auf Versuchsfehlern beruht.

Tabelle 11.

	He	Ar	N_2	CO	CO_2	O_2
Anregungsspannung. .	20·5	12	7·5	6·4	—	9·0[1]
Hemmung	0·13	0·22	0·28	0·62	0·8	1·0

die Resultate der Tabelle 6 (und einige andere Versuche) graphisch dar. Die Abszissen geben den Druck des zugesetzten Sauerstoffs an, die Ordinaten die auf die Einheit der absorbierten Energie bezogene Reaktionsgeschwindigkeit. Fig. 5 ist einer Abhandlung von Wood und Speace[2]) entnommen und zeigt die Hemmung der Jodfluoreszenz durch den Joddampf. Beide sind sehr ähnlich und der Vergleich der Abszissen zeigt, falls die Ausbeute an unelastischen Stössen mit Sauer-

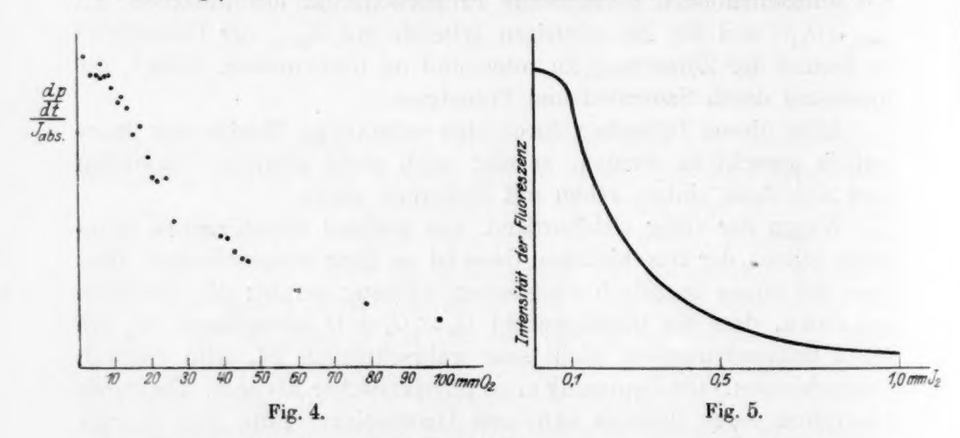


Fig. 4. Fig. 5.

stoff 100 % beträgt, dass die Lebensdauer des angeregten Ozons etwa 100 mal kleiner ist als die des Jods, d. h. etwa $1 \cdot 10^{-9}$ sec. Aber es ist nicht in Abrede zu stellen, dass ein solcher Vergleich nicht frei von Bedenken ist. Es hat nur dann einen Sinn, wenn die Annahme zugrunde gelegt wird, dass der Zerfall des angeregten Ozonmolekels monomolekular erfolgt, nach $O_3'' = O_2 + O$. Der Übergang eines Mols „gewöhnlicher" Ozonmolekeln nach dieser Gleichung ist stark endotherm; wenn die Dissoziationswärme des Sauerstoffs 250 Cal. ist, so braucht jener Übergang 93 Cal. Das ist aber wesentlich mehr, als die Quanten des roten Lichts den Ozonmolekeln an Energie zuführen

[1]) Für den stark elektronegativen Sauerstoff ist die optische Anregungsspannung nicht mehr ein Mass der Unelastizität der Zusammenstösse, da es sich auch bei viel geringeren Elektronenenergien unelastisch verhält.

[2]) Physik. Zeitschr. **15**, 317 (1914).

(40 Cal. pro Mol): ein monomolekularer Zerfall ist also schon aus diesem Grunde wenig wahrscheinlich, es käme erst in Frage, wenn die Dissoziationswärme der Sauerstoffmolekel den unwahrscheinlich kleinen Wert von 140 Cal. besässe.

Dazu kommt die Unmöglichkeit, mit dieser Annahme die Versuche bei höheren Ozondrucken zu beschreiben, so dass die oben angegebene Schätzung der Lebensdauer des angeregten Ozons nicht frei von Willkür ist.

Herr Professor Bodenstein hat mir eine, aus kinetischen Betrachtungen unter anderen Annahmen abgeleitete Formel vorgeschlagen, die den allgemeinen Verlauf der Zersetzung — wie bei grossen so auch bei kleinen Drucken — wenigstens recht ähnlich wiedergibt. Für eine scharfe Prüfung dieser Formel genügen meine Versuche nicht, weil die Dunkelreaktion zu erheblich war und Fehler der Absorptionsmessungen einen Gang der Konstante verdecken konnten. Diese Dinge sind verbesserungsfähig, wenn auch nicht ganz leicht. Es sind Versuche im Gange, bei sehr niedriger Temperatur und mit verbesserten optischen Verhältnissen, deren Ergebnisse die nötige Genauigkeit erhoffen lassen.

Zusammenfassung.

1. Es wird ein Apparat und eine Methode zur Untersuchung des Zerfalls von hochprozentigem Ozon im roten Lichte beschrieben.

2. Der Zerfall des Ozons verläuft bei grossen Gesamtdrucken nach der empirischen Formel $\frac{dp}{dt} = k_1 \frac{J_{abs.} \sqrt{[O_3]}}{[O_2]}$, bei ganz kleinen dagegen nach $\frac{dp}{dt} = k_2 \cdot J_{abs.}$

3. Die Berechnung der Ausbeute ergibt, dass im Gültigkeitsbereich der Formel $\frac{dp}{dt} = k_2 J_{abs.}$ auf ein Quant zwei Moleküle zerfallen.

4. Es wird gezeigt, dass für Ozon-Sauerstoff-Helium-Gemisch die Formel $\frac{dp}{dt} = k_1 \frac{J_{abs.} \sqrt{[O_3]}}{[O_2] + 0{\cdot}13 [He]}$ gültig ist, dass also Helium, wie auch andere Gase, diese Reaktion hemmt, nur schwächer als Sauerstoff.

5. Frühere Arbeiten über den Ozonzerfall im Lichte werden diskutiert, und es wird gezeigt, dass ihre Resultate voneinander und von den hier mitgeteilten nicht sehr verschieden sind.

6. Eine Deutung der Hemmung der Reaktion durch O_2, He usw. wird gegeben, die sie mit der Erscheinung der Auslöschung der Gasfluoreszenz durch zugesetzte Gase verknüpft. Es lässt sich die Lebens-

dauer des angeregten Ozons unter gewissen Voraussetzungen zu etwa 10^{-9} Sekunden berechnen.

Ich möchte auch an dieser Stelle Herrn Professor Bodenstein meinen herzlichen Dank für seinen ständigen Rat und Beistand aussprechen, die mir die Möglichkeit gaben, meine Arbeit auszuführen. Ebenso danke ich der Osram-Gesellschaft für das zur Verfügung gestellte Helium, der Linde-Gesellschaft für die flüssige Luft, sowie der Deutschen Notgemeinschaft für Beihilfe zur Beschaffung der Quarzapparate.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.
15. Mai 1925.

Zustandsdiagramme der Legierungen mit Bildung einer chemischen Verbindung.

Von

A. Mlodziejowski.

(Mit 31 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 29. 5. 25.)

I.

Die Zustandsdiagramme linearer Legierungen, die die Erstarrungstemperatur als Funktion der Konzentration darstellen, können theoretisch konstant werden, wenn man von der Betrachtung der Kurven des thermodynamischen Potentials ausgeht. Die Methoden einer solchen thermodynamischen Konstruktion wurden von Roozeboom gegeben, welcher sie an einer Reihe einfachster Fälle angewendet hat[1]). Diese sämtlichen Fälle beziehen sich auf die Legierungen, deren Komponenten untereinander keine chemische Verbindungen bilden. Die vorliegende Arbeit stellt einen Versuch dar, Roozebooms Methode auf die Fälle der Legierungen mit Bildung einer einzigen chemischen Verbindung anzuwenden.

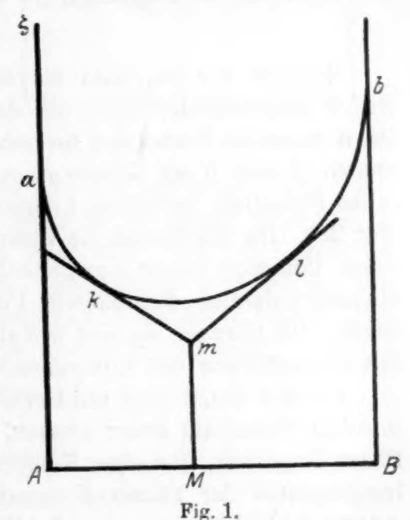


Fig. 1.

Es seien A und B zwei Komponenten, die untereinander eine Verbindung M bilden können, wobei diese sich aus der flüssigen Schmelze als Kristalle ausscheiden kann. Tragen wir längs der Abszissenachse die Konzentration der Legierungen, längs der Ordinatenachse das thermodynamische Potential auf. Wenn die Legierung bei allen Konzentrationen eine einzige flüssige Phase bildet, so stellt sich deren thermo-

[1]) H. W. Bakhuis Roozeboom, Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 388 (1899).

dynamisches Potential ζ durch eine zur Abszissenachse konvexe Kurve *aklb* dar[1]). Hier stellen die Punkte *A* und *B* die reinen Komponenten, die Punkte der Strecke *A* bis *B* verschiedene Konzentrationen der Legierungen dar. Wenn die chemische Verbindung *m* bei gegebener Temperatur sich in festem Zustande befindet, so wird ihr thermodynamisches Potential durch die Ordinate *Mm*, welche kleiner ist als die derselben Konzentration entsprechende Ordinate der Kurve, dargestellt (Fig. 1). Wie es van Rijn van Alkemade gezeigt hat[2]), werden die flüssigen Verbindungen *m* im Gleichgewichte durch die Berührungspunkte *k* und *l* zweier Tangenten bestimmt, die aus dem Punkte *m* zur Kurve der flüssigen Phase gezogen sind. Sind bei gegebener Temperatur die Kristalle *m* labil, so muss der Punkt *m* oberhalb der Kurve liegen; also können vom Punkte *m* keine Tangenten zur Kurve gezogen werden. Bei der Temperatur, bei welcher die Kristalle *m* aus der sich abkühlenden Flüssigkeit auszukristallisieren beginnen, liegt der Punkt *m* an der Kurve selbst; dann fallen die Punkte *k* und *l* mit dem Punkte *m* zusammen, also sind die Verbindungskristalle mit der Flüssigkeit derselben Konzentration im Gleichgewichte.

II.

Nehmen wir an, dass die beiden Komponenten feste Lösungen weder untereinander noch mit der chemischen Verbindung *m* bilden. Dann muss die Kurve des thermodynamischen Potentials der Komponenten *A* und *B* als Gerade *gh* erscheinen, welche die thermodynamischen Potentiale der reinen Komponenten darstellende Punkte verbindet (Fig. 2)[3]). Da die chemische Verbindung stabiler ist, als die mechanischen Gemenge reiner Komponenten *g* und *h*, so muss der das Verbindungspotential darstellende Punkt *m* unterhalb der Geraden *gh* liegen. Die Geraden *mg* und *mh* stellen die Gemenge der Verbindung *m* mit Überschüssen der Komponenten *g* und *h* dar.

Auf der Fig. 2 sind mit Geraden *gh*, *mg* und *mh* die thermodynamischen Potentiale fester Phasen, mit der Kurve *astb* die der flüssigen Phase dargestellt. Bei einer Temperatur, die höher ist, als die Schmelztemperaturen der reinen Komponenten, müssen die Punkte *g* und *h* entsprechend höher als *a* und *b* liegen. Bei sinkender Temperatur *T* müssen das Dreieck *ghm* sowie die Kurve *astb* steigen; da der Differentialquotient $\frac{d\zeta}{dT}$ der Entropie mit umgekehrtem Vorzeichen, d. h. einer

[1]) J. W. Gibbs, Scientific papers. Bd. 1, S. 117, London 1906.
[2]) A. C. van Rijn van Alkemade, Zeitschr. f. physik. Chemie 11, 299 (1893).
[3]) A. C. van Rijn van Alkemade, loc. cit., S. 291.

nach dem Nernstschen Theorem negativen Grösse gleich ist. Wird die Temperatur bis zu der Schmelztemperatur irgend einer Komponente erniedrigt, muss das entsprechende Punktepaar a, g oder b, h zusammenfallen, also müssen bei weiterer Erniedrigung der Temperatur die Punkte g und h niedriger als a und b liegen; denn unter der Schmelztemperatur sind die festen Komponenten stabiler, als die flüssigen. Also entspricht die Fig. 2 einer niedrigeren Temperatur als die Schmelztemperaturen beider Komponenten, jedoch einer höheren als die der Verbindung M, da der Punkt m höher als die Flüssigkeitskurve $astb$ liegt. Aus den Punkten g und h sind zur Kurve der flüssigen Phase $astb$ die beiden Tangenten gs und ht gezogen. Die Berührungspunkte s und t stellen Zustände solcher flüssiger Gemische dar, welche mit den Kristallen g bzw. h im Gleichgewicht stehen[1].

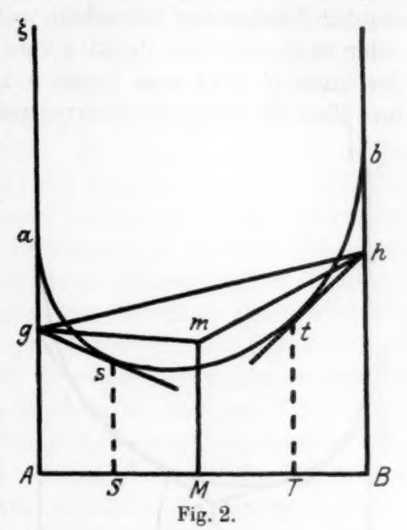


Fig. 2.

Bei fortschreitender Temperatursenkung wird eine weitere Steigung sämtlicher thermodynamische Potentiale darstellender Punkte stattfinden; und wie im Anfang die Punkte a und b höher als g und h gestiegen waren, so wird sich auch weiterhin die ganze Kurve $astb$ schneller als die Gerade gh bewegen, oder muss sich die Gerade gh in bezug auf die Kurve $astb$ senken. Bezeichnen wir nämlich die thermodynamischen Potentiale der flüssigen und der festen Phase durch ζ_1 bzw. ζ_2 und deren Entropien durch η_1 bzw. η_2, so haben wir

$$\frac{d\zeta_1}{dT} = -\eta_1, \quad \frac{d\zeta_2}{dT} = -\eta_2.$$

Da die Schmelzwärme stets positiv ist,

$$\eta_1 > \eta_2,$$

muss also bei Temperaturerniedrigung der absolute Betrag $\frac{d\zeta_1}{dT}$ der Bewegungsgeschwindigkeit der Punkte a und b grösser sein als der absolute Betrag $\frac{d\zeta_2}{dT}$ der Punkte g und h. Dadurch wird die relative Sen-

[1] A. C. van Rijn van Alkemade, loc. cit., S. 294.

kung der Púnkte g, h, m in bezug auf die Kurve $astb$ bei Temperaturerniedrigung erklärt.

Stellen wir uns vor, dass auf der Fig. 2 ausser den Achsen AB und $A\zeta$ noch eine dritte Temperaturenachse (+) senkrecht zur Zeichnungsebene gerichtet ist, dann kann die Kurve $astb$ als ein Schnitt der Fläche des thermodynamischen Potentials durch eine Ebene konstanter Temperatur betrachtet werden. Bei Erniedrigung der Temperatur muss sich der Punkt s vom Punkt a aus rechts längs der Kurve, der Punkt t links vom Punkt b aus bewegen[1]). Ihre Projektionen s und T auf die Temperaturkonzentrationsfläche (T-c) zeichnen die Schmelz-

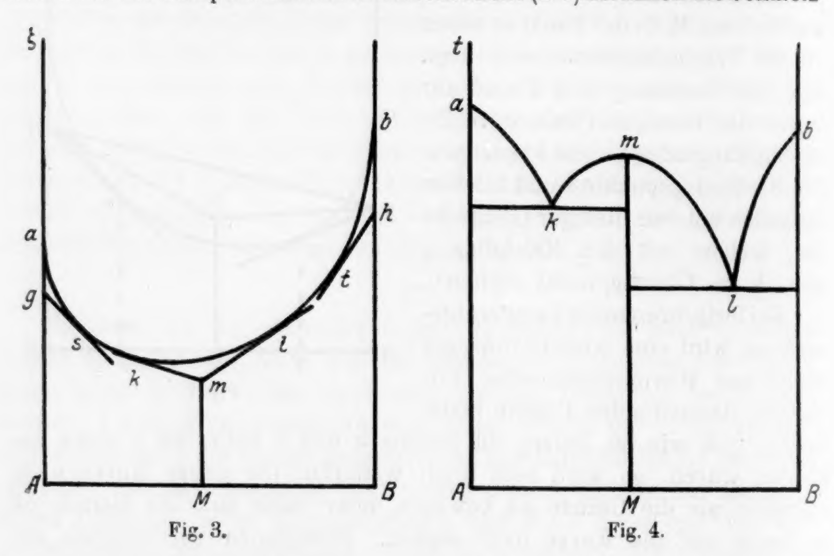


Fig. 3. Fig. 4.

kurven beider Komponenten, die im eutektischen Punkte im Moment des Zusammenfallens von s und T sich durchschneiden müssten, wenn sich noch früher keine Kristalle der chemischen Verbindung aus der flüssigen Schmelze gebildet hätten. Eine etwas niedrigere Temperatur als die Bildungstemperatur der genannten Kristalle wird auf der Fig. 3 dargestellt. Von dieser Bildungstemperatur der Fig. 3 beginnend, müssen auf der t-c-Fläche die beiden Zweige einer neuen Kurve erscheinen, nämlich der Schmelzkurve der Verbindung m, welche Zweige als geometrische Werter der Projektionen der Berührungspunkte k und l auf der Fig. 3 ergeben. Die beiden Zweige müssen mit der Projektion des

[1]) A. Mlodziejowski, Thermodynamik und Phasentheorie (russisch), S. 159, Moskau 1922.

Punktes *m* beim Überschreiten der Kurve *ab* beginnen, die ein Maximum an der Schmelzkurve bei einer Konzentration bildet, die der Zusammensetzung der chemischen Verbindung entspricht.

Bei weiterer Temperaturerniedrigung sinken die Punkte *g*, *h* und *m* immer mehr in bezug auf die Kurve *aklb*. Dabei drehen sich die Tangenten *gs* und *mk* einander entgegen, ebenso wie *ht* und *ml*. Es muss also ein Moment kommen, wo eins von diesen Tangentenpaaren zu einer Geraden und die entsprechende Berührungspunkte zu einem Punkte zusammenfliessen werden. Bei dieser Temperatur sind die Kristalle der reinen Komponente *g* und der Verbindungskristalle *m* mit ein und derselben Flüssigkeit *k* im Gleichgewicht. Der Tripelpunkt *g*, *k*, *m* ist augenscheinlich der eutektische Punkt der Komponente *A* und der Verbindung *M*. Bei einer noch niedrigeren Temperatur ist der eutektische Punkt der Komponente *B* und der Verbindung *M* erreicht. Zu dieser Zeit sind die Kristalle *g* und *m* mit keiner Flüssigkeit im Gleichgewicht, also werden die thermodynamischen Potentiale ihrer mechanischen Gemische durch die Gerade *gm* dargestellt, die die Kurve *ab* nicht mehr berührt. Bei einer noch niedrigeren Temperatur ergeben sich nur die Kristalle von beiden Komponenten und der Verbindung.

Fig. 4 gibt uns das Zustandsdiagramm der betrachteten Legierungen, welches als geometrischer Ort der Projektionen der Punkte *s*, *t*, *k* und *l* auf die Temperaturkonzentrationsebene *t*, *c* bekommen wurde. Es ist ein bekanntes Zustandsdiagramm der Legierungen mit Bildung einer chemischen Verbindung, auf welches Tammann gewiesen hat[1]. Hier stellen *Aa* und *Bb* die Schmelztemperaturen der reinen Komponenten dar; die Schmelzkurve *ak* und *bl* sind von den Projektionen der Punkte *s* und *t* auf der Fig. 3 gezeichnet worden. Der Schmelzpunkt der Verbindung *m* auf der Fig. 4 ist die Projektion des Punktes *m* auf der Fig. 3. Die Zweige der Verbindungsschmelzkurve *mk* und *ml* sind von den Projektionen der Punkte *k* und *l* auf der Fig. 3 gezeichnet worden.

III.

Es kann geschehen, dass der Punkt *m* die Kurve *astb* (Fig. 3) treffen wird, nachdem der Punkt *s* schon die der Verbindungskonzentration entsprechende Gerade nach rechts überschritten hat (Fig. 5). Dann ergibt sich der Punkt *m* oberhalb der Geraden *gs*, d. h. die Verbindung *m* ist bei ihrer Schmelztemperatur labil und sucht auf die Kristalle *g* und die Flüssigkeit *s* zu zerfallen. Bei einer niedrigeren

[1] G. Tammann, Zeitschr. f. anorg. Chemie **37**, 307 (1903).

Temperatur (Fig. 6), obwohl sich die Verbindung *m* mit den flüssigen Legierungen *k* und *l* im Gleichgewicht befindet, so sind diese drei Phasen in bezug auf *g* und *s* wie früher doch labil. Also müssen die labilen Schmelzkurven von *m* die den Zweigen *mk* und *ml* auf der Fig. 4 entsprechen, in betrachtetem Falle links von der stabilen Schmelzkurve *ak* auf derselben Figur liegen. Bei einer niedrigeren Temperatur fliessen die Tangenten *ml* und *gs* zusammen, also trifft der Punkt *m* die Gerade *gs* und der Punkt *s* fällt mit dem Punkt *l* zusammen. Diese Temperatur ist die Tripelpunktstemperatur der Phasen *g*, *m*, *s*, bei welcher die chemische Verbindung *m* sich aus den Kristallen *g*

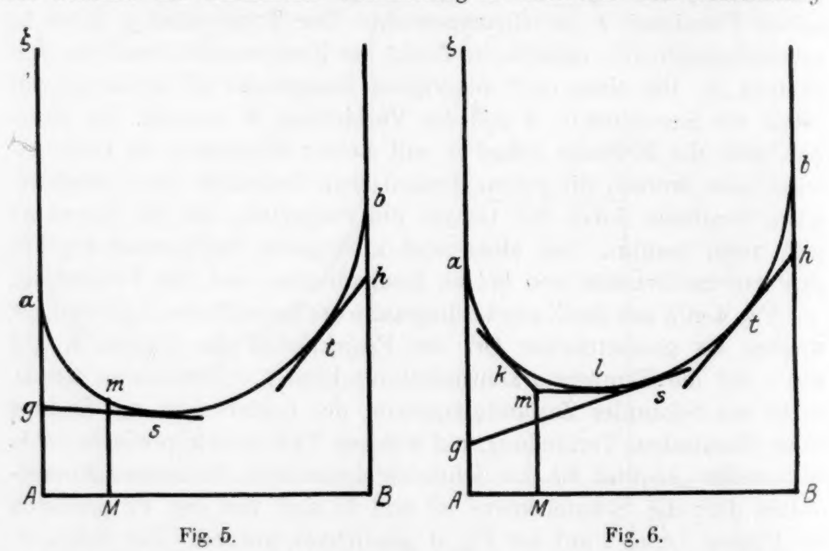


Fig. 5. Fig. 6.

und der Flüssigkeit *s* bildet. Umgekehrt muss beim Erhitzen der Verbindung diese auf Kristalle *g* und Flüssigkeit *s* zerfallen. Was die Flüssigkeit *k* betrifft, so bleibt diese stets labil.

Bei weiterem Erniedrigen der Temperatur muss der Punkt *m* unter die Gerade *gs* sinken und der Punkt *l* rechts von *s* rücken. Es ist augenscheinlich, dass sich von diesem Moment an die Verbindungskristalle *m* stabiler als die Flüssigkeit ergeben und mit der Flüssigkeit *l* in stabilem Gleichgewichte sind. Endlich fliessen die Tangenten *ml* und *ht* zusammen, bei der eutektischen Temperatur der Komponente *B* und der Verbindung *M*, dabei ist die Projektion des Punktes *l* auf die Ebene *t*, *c* ein eutektischer Punkt.

Die Projektionen der Punkte *s*, *t*, *k* und *l* auf der Ebene *t*, *c* führen uns für den Fall der betrachteten Legierungen zu einem Zustandsdia-

gramm (Fig. 7), auf das Tammann ebenso hingewiesen hat, das den Fall betrifft, wenn die Verbindung sich unter seiner Schmelztemperatur zersetzt[1]). Die Zersetzungstemperatur ist die Temperatur des Tripelpunktes *g*, *m*, *s* auf der Fig. 7. Bei dieser Temperatur fliessen die Berührungspunkte *s* und *l* auf der Fig. 3 zusammen, also müssen die Schmelzkurven von den Kristallen *g*, *as* und von der Verbindung *sl* auf der Fig. 7, die die geometrischen Werte der Punkte *s* und *l* auf der Fig. 6 sind, bei derselben Temperatur sich schneiden. Das Maximum *m'* der labilen Fortsetzung der Kurve *ls*, ist augenscheinlich die Projektion des Punktes *m'* auf der Fig. 5.

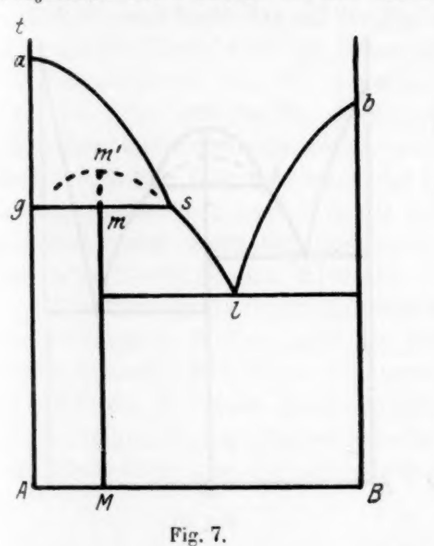


Fig. 7.

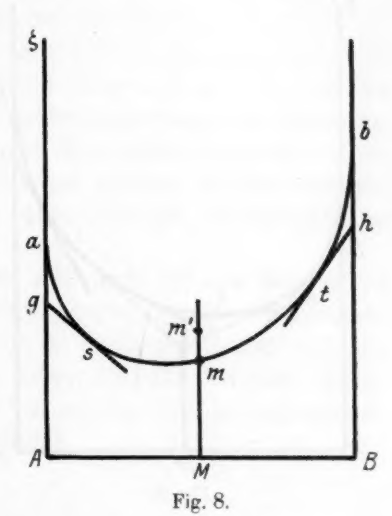


Fig. 8.

IV.

Betrachten wir jetzt den Fall, wenn die Verbindung als zwei feste enantiotrope Modifikationen *m* und *m'* existieren kann. Auf der Fig. 8 ist die Schmelztemperatur von der Modifikation *m* dargestellt, wenn *m'* sich als labil ergibt. Erniedrigt man die Temperatur, so sinkt der Punkt *m* unter die Kurve der flüssigen Phase ebenso, wie es auf der Fig. 3 abgebildet ist.

Tritt die Umwandlungstemperatur beider Modifikationen ein, so muss der Punkt *m'* mit dem Punkte *m* zusammenfallen. Da sich aber der Punkt *m* schon unterhalb der Kurve befindet, so muss der Punkt *m'* die Kurve früher überschreiten, d. h. die Schmelztemperatur der labilen

---

[1]) G. Tammann, loc. cit., S. 308.

Modifikation m' muss eintreten. Bei niedrigerer als diese Schmelztemperatur, doch höherer als die Umwandlungstemperatur beider Modifikationen muss das Diagramm des thermodynamischen Potentials die auf der Fig. 9 abgebildete Gestalt haben. Die stabile Modifikation m befindet sich im Gleichgewichte mit den Flüssigkeiten k und l, die labile m' mit k' und l. Da m' höher als m liegt, so müssen die Berührungspunkte k' und l' zwischen den Punkten k und l liegen. Die Projektionen von den Punkten k, l und k', l' auf der t-c-Ebene zeichnen Kurven, analoge kml auf der Fig. 4, wobei, wie es aus der Fig. 9 ersichtlich ist, die labile Kurve höherer Temperaturen, als die Umwand-

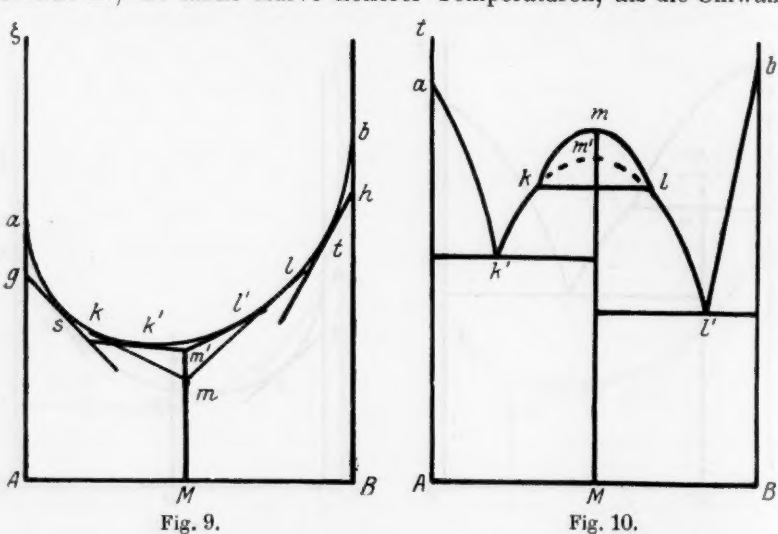


Fig. 9. Fig. 10.

lungstemperatur innerhalb der stabilen und ihr Maximum m' unter m liegen müssen, da die Schmelzung der Modifikation m' bei einer niedrigeren Temperatur als die von m vor sich geht.

Bei der Umwandlungstemperatur fallen die Punkte m und m' zusammen, also müssen auch die beiden Tangententemperaturen mk, ml und m', k', $m'l'$ zusammenfliessen und das Diagramm des thermodynamischen Potentials bekommt die auf der Fig. 3 gezeigte Gestalt. Da die Berührungspunkte k mit k' und l mit l' dabei zusammenfallen, so müssen gleichzeitig auch ihre Projektionen auf der t-c-Ebene zusammenfallen, d. h. bei der Umwandlungstemperatur müssen die Schmelzkurven beider Modifikationen sich schneiden.

Bei niedriger Temperatur müssen die Rollen von m und m' und von den Tangenten mk, ml und $m'k'$, $m'l'$ auf der Fig. 9 sich wech-

seln. Die Modifikation m' ergibt sich jetzt als stabil und die Tangenten $m'k'$ und $m'l'$ berühren die Kurve in weiter voneinander entstehenden Punkten als die Berührungspunkte k und l. Es liegt also die Schmelzkurve der labilen Modifikation, als welche sich m jetzt ergibt, wieder innerhalb der Schmelzkurve der stabilen Modifikation.

Eine weitere Veränderung der stabilen Phasen lässt sich leicht analog der Fig. 2 lesen, wo man in diesem Falle anstatt der Buchstaben k und l, k' und l' stellen muss, die sich auf die unter der Umwandlungstemperatur stabilen Modifikation m' beziehen. Als Ergebnis der Projektionen der Punkte k, l, k', l', s und t auf die t-c-Ebene, bekommt man leicht das auf der Fig. 10 dargestellte Zustandsdiagramm. Hier ist die Kurve kml die Schmelzkurve der Modifikation $k'm'l'$ — die Schmelzkurve von m', die über der Umwandlungstemperatur kl labil ist. Das auf der Fig. 4 dargestellte Diagramm ist, wie das von zwei gewöhnlichen Zustandsdiagrammen der Legierungen bei Abwesenheit von festen Lösungen nach der Linie Mm zusammengesetzt. Dem ähnlich ergibt sich auch Fig. 10 aus zwei solchen Diagrammen zusammengesetzt unter der Bedingung, dass eine der Komponenten in zweierlei Modifikationen existiert[1]).

Das betrachtete Diagramm bezieht sich auch auf den Fall, wenn die Verbindung M sich unter der Temperatur kl (Fig. 10) im Zustande fester Kristalle, über dieser Temperatur im Zustande flüssiger Kristalle befindet, da die reinen Komponenten keine flüssigen Kristalle bilden. Nach meinen Beobachtungen scheint ein solcher Fall in Legierungen von Cholesterin und Glyzerin stattzufinden.

V.

Gehen wir jetzt zu den Fällen über, wenn die Komponenten A und B feste Lösungen in allen Verhältnissen untereinander bilden können. Da müssen schon die thermodynamischen Potentiale durch keine Gerade dargestellt werden, wie es auf der Fig. 2 für die Abwesenheit der festen Lösungen gezeigt wurde, sondern durch eine nach unten konvexe Kurve, wie es bei flüssiger Phase stattgefunden hat, in der wir Komponentengemische in allen Verhältnissen hatten (Fig. 1).

Ist die chemische Verbindung stabiler als die feste Lösung der Komponenten von derselben Zusammensetzung, so muss auch in diesem Falle der das Verbindungspotential darstellende Punkt m unterhalb der Kurve liegen. Die Berührungspunkte k und l geben uns die

[1]) H. W. Bakhuis Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte II, S. 435. Braunschweig 1904.

gesättigten festen Lösungen von der Verbindung in Überschüssen der beiden Komponenten. *A* der Strecke *kl* sind die festen Lösungen labil; wobei es von dem thermodynamischen Standpunkte aus gleichgültig ist, ob diese Labilität vom Übersättigen der Lösungen durch chemische Verbindung entsteht, oder ob sie in der Verzögerung der chemischen Reaktion ihre Ursache hat.

Es sei der Fall, dass bei Erniedrigung der Temperatur der Flüssigkeit der unter der Kurve fester Gemische *gh* liegende Punkt auch unter die Kurve fester Gemische gesunken ist.

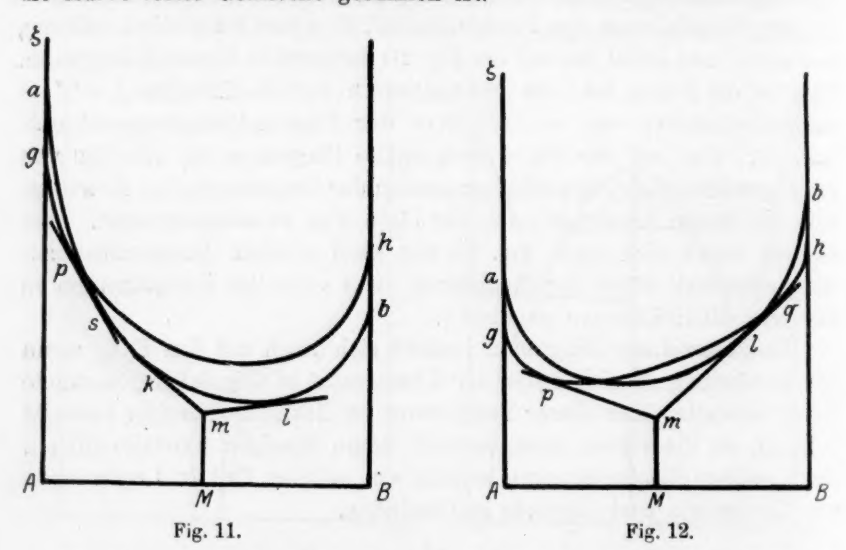


Fig. 11. Fig. 12.

Im Augenblick des Überschreitens der Kurve *ab* durch den Punkt *m* wurde die Schmelztemperatur der Verbindung *m* erreicht und diese fing an sich zu kristallisieren. Die beiden Tangenten zur Kurve *ab* der flüssigen Phase bestimmen, wie früher die zwei Punkte *k* und *l*, welche die sich mit den Kristallen *m* im Gleichgewicht befindlichen flüssigen Gemische darstellen.

Wird die Temperatur unter der Schmelztemperatur der Komponente *A* sinken, so nimmt das Diagramm die auf der Fig. 11 gezeigte Gestalt an. Das feste Gemisch *p* an der Kurve *gph* ist mit dem festen Gemische *s* an der Kurve *asb* im Gleichgewicht; dabei werden die beiden zwei koexistierende Phasen darstellende Punkte *k* und *l* nach Gibbs dadurch bestimmt, dass sie eine gemeine Tangente haben[1].

[1] J. W. Gibbs, loc. cit., S. 121; H. W. Bakhuis Roozeboom, Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 387 (1899).

Bei weiterer Temperaturerniedrigung muss sich die Tangente *ps* entgegen dem Uhrzeiger, die Tangente *mk* nach dem Uhrzeiger drehen und bei einer niedrigeren Temperatur müssen diese beiden Tangenten in eine einzige mit gemeinsamem Berührungspunkt *k* zusammenfliessen. Bei dieser Temperatur haben wir einen Tripelpunkt des Gemisches *p*, der Verbindung *m* und der Flüssigkeit *k*. Bei einer noch niedrigeren Temperatur fliessen die Tangenten *qt* und *ml* zusammen, woraus ein neuer Tripelpunkt des festen Gemisches *q* mit der Verbindung *m* und mit der Flüssigkeit *l* entsteht (Fig. 12). Bei dieser Temperatur ist die Berührung im Punkte *k* schon unterbrochen, also ergibt sich die Flüssigkeit *k* in bezug auf *p* und *m* als labil. Bei weiterer Temperaturerniedrigung bleiben also die feste Verbindung *m* und die festen Gemische *p* und *q*, die durch die von *m* zur Kurve der festen Lösungen *gpqh* geleiteten Tangenten bestimmt werden, als einzige stabile Phasen.

Gehen wir jetzt zum Zustandsdiagramm der betrachteten Legierungen über, so werden auf der *t*-*c*-Ebene die Projektionen der Punkte *k* und *l* eine Kurve *kml* zeichnen (Fig. 13), ebenso wie es auf der Fig. 4 geschah. Die Projektionen der Punkte *p*, *s* (Fig. 11), welche ihren Anfang vom Zusammenfallen der Punkte *a* mit *g* und *b* mit *h* nehmen, zeichnen die Kurven *ap*, *ak*; analog bekommt man die Kurven *bq*, *bl*. Die eutektischen Punkte *k* und *l* ergeben sich als Projektionen des Punktes *k* auf der Fig. 11 beim Zusammenfliessen der Tangenten *ps* und *mk* und des Punktes *l* auf der Fig. 12. Bei niedrigeren Temperaturen, als die der Fig. 12 entsprechenden zeichnen die Projektionen der Punkte *p* und *q* auf derselben Figur die auf der Fig. 13 abgebildeten Kurven *px* und *qy*. Also bekommt man auf dem Diagramm folgende Kurven: die Schmelzkurve der Verbindung *kml*, die Schmelzkurven der festen Lösungen *ap*, *ak* und *bq*, *bl* und die Ausscheidungskurven der Verbindung aus festen Lösungen *px* und *py*. Bezeichnet man durch λ die flüssige Phase, durch μ die feste Verbindung, durch α und β feste Lösungen der Verbindung mit Überschuss der Komponenten *A* und *B*, so kann man auf der Fig. 13 mit diesen Buchstaben alle Gebiete stabiler Existenz entsprechender Phasen, auch die zweiphasigen Gebiete, bezeichnen. Das Gebiet der reinen Verbindung besteht aus einer einzigen Geraden *Mm*. Es ist leicht zu sehen, dass das Diagramm Fig. 4 sich als ein besonderer Fall der Fig. 13 ergibt, in dem die Kurven *px* und *qy* mit *Aa* und *Bb* zusammengefasst sind.

VI.

Es kann geschehen, dass die auf der Fig. 11 dargestellten Kurven bei sinkender Temperatur sich in irgendeinem Punkte zwischen *kl* berühren werden, bevor ihre Enden zusammentreffen. Dann muss die Kurve *gh* bei ihrem Heruntersinken in bezug auf *ab* irgendeine Tangente *mk* oder *ml* zwischen den Punkten *k* und *l* berühren. Es sei, dass die Kurve zuerst die Tangente *mk* berührt. Da wird zwischen den Punkten *k* und *m* der eine feste Phase darstellende Berührungspunkt *p* erscheinen. Also bildet sich bei gegebener Temperatur aus der Flüssigkeit *k* und der Verbindung *m* eine neue feste

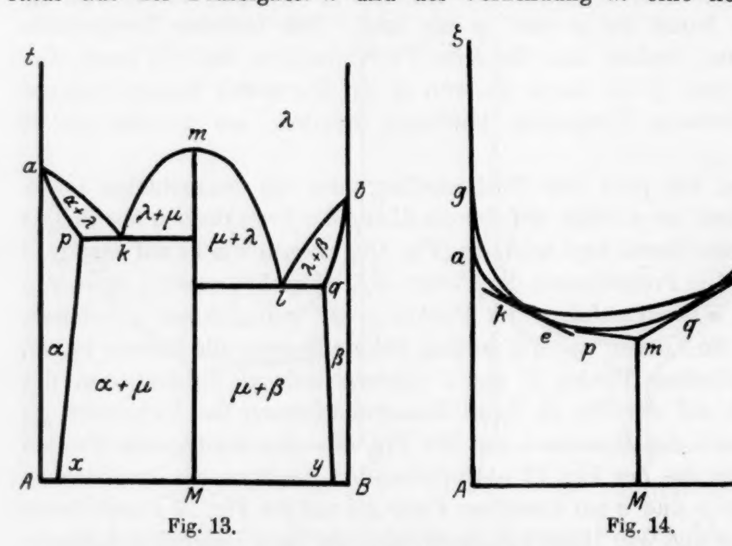


Fig. 13. Fig. 14.

Lösung *p*, die bei gegebener Tripelpunktstemperatur sich mit der Flüssigkeit *k* und der festen Verbindung *m* im Gleichgewicht befindet. Bei weiterer Temperaturerniedrigung berührt die Kurve *gh* die Gerade *ml* im Punkte *q* (Fig. 14). Gleichzeitig bricht die Tangente *mk* in dem neuen Berührungspunkte *p* der Kurve *gh*, so dass davon zwei neue Tangenten *mp* und *ke* entstehen. Bei relativem Sinken der Kurve *gh* mit Erniedrigung der Temperatur sinkt die Tangente *mp* zusammen mit der Kurve *gh*, die Tangente *ke* bewegt sich links, indem die Punkte *k* und *e* bei der Schmelztemperatur der Komponente *A* in einen Punkt mit *a* und *g* zusammenfallen. Analoge Erscheinungen geschehen auch mit der Tangente *mql*.

Im erörterten Falle liegen die Schmelztemperaturen beider Komponenten niedriger als die Temperaturen der Tripelpunkte *mpk* und

mql, bei denen sich feste Lösungen aus der Flüssigkeit und der Verbindung bilden. Ein entsprechendes Zustandsdiagramm ist auf der Fig. 15 abgebildet. Seine Konstruktion ist der Fig. 13 ganz analog und keiner Erläuterung bedürftig. Die Phasen sind mit denselben Buchstaben bezeichnet. Von der Fig. 13 weicht das neue Diagramm in dem Sinne ab, dass es keine eutektischen Punkte hat. Ein solches Diagramm scheint in der Literatur bisher nicht erwähnt zu sein.

Ein anderer Fall wird dann vorkommen, wenn sich die Punkte *b* und *h* auf der Fig. 14 früher begegnen werden, als die Kurve *gh* die Tangente *ml* berühren wird. Da bekommt das Zustandsdiagramm die

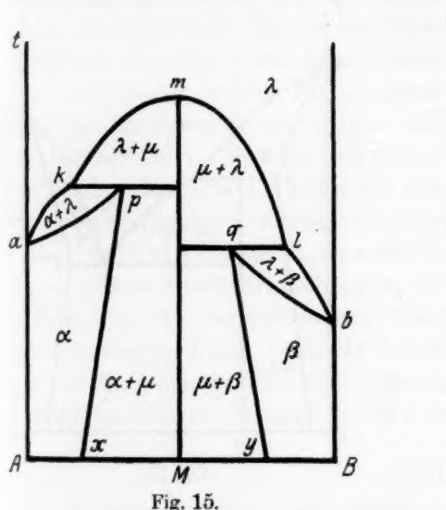


Fig. 15.

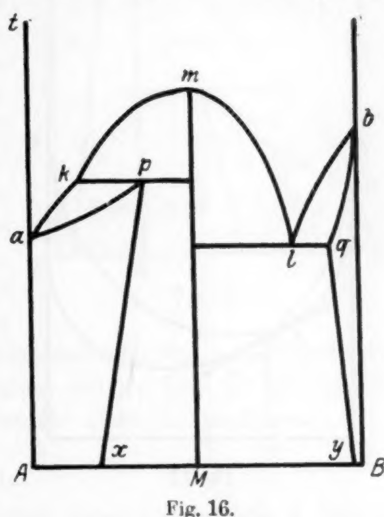


Fig. 16.

auf der Fig. 16 gezeigte, zwischen Fig. 13 und 15 sich befindende Gestalt.

VII.

In dem Falle, der auf der Fig. 7 dargestellt ist, überschritt der Punkt *m* die Kurve *ab*, als der Punkt *s* links von *m* war. Es kann aber vorkommen, dass der Punkt *s* rechts von *m* fortschreitet, und nur dann wird der Punkt *m* die Kurve *ab* überschreiten. Ein solcher Fall ist auf der Fig. 17 dargestellt. Solange der Punkt *m* über der Tangente *ps* liegt, sind die Verbindungskristalle labil. Die Existenz des stabilen Zustandes fängt von der der Fig. 17 entsprechenden Temperatur an, wenn der Punkt *m* an der Tangente liegt. Es ist eine Tripelpunktstemperatur, wenn sich aus der festen Lösung *p* und der Flüssigkeit *s* beim Abkühlen Verbindungskristalle *m* bilden. Umgekehrt zer-

setzen sich diese Kristalle beim Erwärmen in die feste Lösung p und die Flüssigkeit s.

Bei einer Temperatur, die niedriger ist als die Schmelztemperatur der Komponente B, schneiden sich die beiden Kurven nahe von ihren rechten Enden, und das feste und flüssige Gemisch, die sich im Gleichgewicht miteinander befinden, werden ebenso wie auf der Fig. 11 durch Berührungspunkte der gemeinsamen Tangente qt bestimmt. Bei dieser Temperatur von einer einzigen Tangente pms (Fig. 17) sind zwei, nämlich mp und ms, entstanden, wo p und s eine feste Lösung und eine Flüssigkeit, die mit den Kristallen m im Gleichgewicht sind, dar-

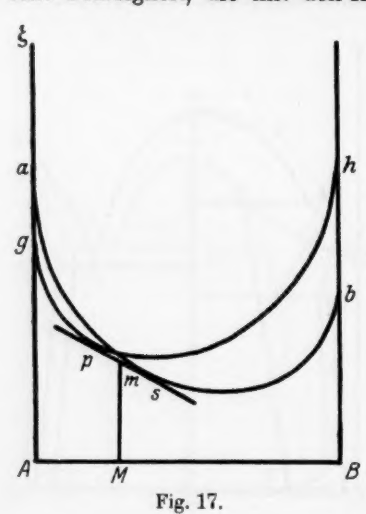


Fig. 17.

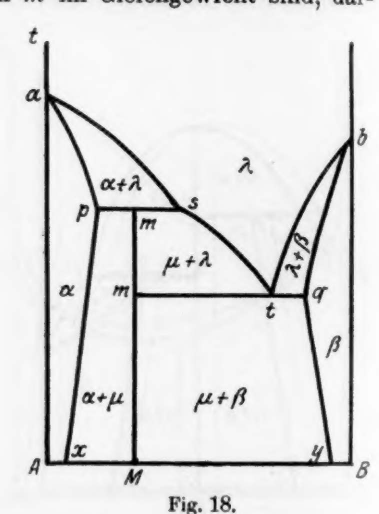


Fig. 18.

stellen. Bei weiterer Temperaturerniedrigung werden die Tangenten ms und qt, ähnlich der Verbindung m und der festen Lösung q sein, die mit derselben Flüssigkeit t im Gleichgewicht sind.

Das auf Grund des Erörterten konstruierte Zustandsdiagramm ist auf der Fig. 18 dargestellt. Es entspricht dem Fall, wenn die chemische Verbindung sich unter seiner Schmelztemperatur zersetzt. Fig. 18 stellt eine Komplizierung der Fig. 7 dar und steht zu dieser in demselben Verhältnis wie Fig. 13 zu Fig. 5. Das erhaltene Diagramm fällt mit dem von Tammann für den betrachteten Fall gezeigten[1]) beinahe zusammen; das letzte ist etwas weniger allgemein; denn es setzt das Vorhandensein der festen Lösung q nicht voraus, also fällt dort der Punkt q mit Bb zusammen. Das Diagramm Fig. 18 habe ich für die

[1]) G. Tammann, Zeitschr. f. anorg. Chemie **47**, 311, Fig. 17 (1905).

Legierungen von Cholesterin und Cetylalkohol experimentell erhalten[1]. In diesem Falle bildet sich die Verbindung als flüssige Kristalle. Der Punkt q erwies sich in erwähntem Falle für Beobachtungen als unzulänglich, doch ist aus der Fig. 18 ersichtlich, dass meine frühere Vermutung vom Zusammenfallen des Punktes q mit der Achse Bb sich nicht als notwendig ergibt[2]).

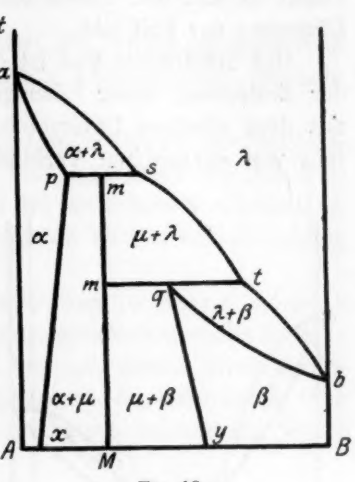


Fig. 19.

Weiterhin kann es geschehen, dass die Kurve gh auf der Fig. 10 die Gerade ms zwischen den Punkten m und s früher berühren wird, als das rechte Ende der Kurve gh das rechte Ende der Kurve ab treffen wird. Beim Sinken der Temperatur bricht die Tangente mgs im Punkte q in zwei Teile und ihr rechter Teil qs bewegt sich weiter rechts, bis die Punkte q und s mit den Punkten b und h bei der Schmelztemperatur der Komponente B zusammenfallen. Einen ähnlichen Fall hatten wir auf der Fig. 14. Der eutektische Punkt fehlt in diesem Falle, denn die Schmelztemperatur von b liegt niedriger als der Tripelpunkt mqt. Ein Diagramm solcher Art, wie es auf der Fig. 19 gezeigt ist, scheint in der Literatur nicht vorzukommen.

VIII.

Es war bis jetzt vorausgesetzt, dass die Komponenten A und B feste Lösungen in allen Verhältnissen miteinander bilden, die Löslichkeit der Verbindungskristalle in der festen Phase dagegen begrenzt sei. Es stelle auf der Fig. 1 die Kurve $aklb$ das thermodynamische Potential der festen Lösungen von A und B dar. Hält man A für das Lösungsmittel, so kann man als gelösten Stoff etweder B oder die Verbindung M nehmen. Das letzte ist richtiger, denn bei Konzentrationen aus fester Lösung, die zwischen den Punkten k und l liegen, müssen sich Kristalle der Verbindung ausscheiden und die thermodynamischen Potentiale fester zweiphasiger Gemische werden in diesem Gebiete durch die Tangenten mk und ml dargestellt. Je näher das thermodynamische Potential fester Verbindung dem der festen Lösung ist, d. h. je näher

[1]) A. Mlodziejowski, Zeitschr. f. Physik **20**, 331 (1923).
[2]) A. Mlodziejowski, loc. cit., S. 340.

der Punkt m zur Kurve $aklb$ liegt, desto kürzer ist der Kurvenabschnitt kl, an dem die Verbindungskristalle sich aus fester Lösung abscheiden, desto grösser ist also die Löslichkeit der Verbindung in flüssiger Phase. Im Grenzfalle, wenn die Löslichkeit eine vollkommene wird, muss der Punkt m mit der Kurve $aklb$ zusammenfallen, wie es bei flüssigen Lösungen der Fall ist[1]).

Der betrachtete Fall ist dem von Roozeboom untersuchten Fall der Erstarrung fester Lösungen in allen Verhältnissen ganz ähnlich, mit dem einzigen Unterschiede, dass Roozeboom kein Vorhandensein von chemischen Verbindungen vorausgesetzt hat. Da aber der Punkt m an der Kurve gh selbst liegt, so muss die Gestalt der Kurven des thermodynamischen Potentials, also auch die der Zustandsdiagramme in beiden Fällen dieselbe sein. Wenn bei abnehmender Temperatur zuerst die Enden der Kurven zusammentreffen, und dann beim Sinken der Kurve gh in bezug auf al die Berührung beider Kurven in einem mittleren Punkte stattfindet, so muss das Zustandsdiagramm die auf der Fig. 20 abgebildete Gestalt haben. Da sich die Verbindung jetzt in beiden flüssigen Komponenten unbegrenzt lösen kann, so können die reinen Verbindungskristalle nur längs der Linie Mm existieren, unter den Buchstaben α und β muss man aber feste Lösungen der Verbindung in den Komponenten in allen Verhältnissen von Null bis zur reinen Verbindung verstehen.

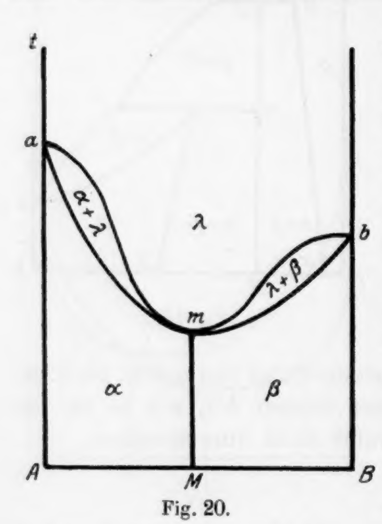


Fig. 20.

Es ist sehr wichtig zu bemerken, dass die Berührung der Kurven durchaus im Punkte m, der der reinen Verbindung entspricht, geschehen muss, also muss auch das Minimum auf der Fig. 20 die der reinen Verbindung entsprechende Abszisse haben. Bezeichnen wir nämlich, wie früher, durch ζ_1 bzw. ζ_2 die thermodynamischen Potentiale der flüssigen bzw. der festen Phase. Bei der Schmelztemperatur der Verbindung m muss für diese $\zeta_1 = \zeta_2$ sein, d. h. die Kurven gh und ab müssen sich im Punkte m schneiden. Wenn aber die durch zusammen-

[1]) A. C. van Rijn van Alkemade, loc. cit., S. 300.

fallende Punkte beider Kurven dargestellten Phasen miteinander im Gleichgewichte sind, so muss für beide Kurven die allgemeine Gleichgewichtsbedingung des binären Systems:

$$\frac{d\zeta_1}{dc} = \frac{d\zeta_2}{dc}$$

erfüllt sein, d. h. für beide Phasen müssen die Differentialquotienten des thermodynamischen Potentials bezüglich Konzentration einander gleich sein.

Wird die Berührung bei einer höheren Temperatur als die Schmelztemperaturen beider Komponenten stattfinden, so muss die Schmelztemperatur der Verbindung höher sein als die der reinen Komponenten, und da müssen die auf der Fig. 20 abgebildeten Kurven kein Minimum, sondern ein Maximum haben.

Es kann auch geschehen, dass die Berührung der Kurven bei einer mittleren Temperatur zwischen den Schmelztemperaturen reiner Komponenten stattfinden wird. Da bekommen wir ein drittes Zustandsdiagramm, das eine Verjüngung hat ohne Maximum oder Minimum. Die Möglichkeit der Existenz von Zustandsdiagrammen solcher Art wurde von Tammann gezeigt[1]).

IX.

Gehen wir jetzt zu den Fällen über, wenn die Komponenten A und B feste Lösungen untereinander nicht in allen Verhältnissen bilden, d. h. wenn gesättigte feste Lösungen einer Komponente in der anderen existieren können. Wie van Rijn van Alkemade gezeigt hat[2]), muss die Kurve des thermodynamischen Potentials solcher Gemische zwei Wendepunkte besitzen, also muss sie die Gestalt der Kurve gh auf der Fig. 21 haben. Zieht man zu den beiden Ausbuchtungen dieser Kurve eine gemeinsame Tangente pq, so stellen die Berührungspunkte p und q feste Lösungen dar, die miteinander im Gleichgewicht sein können. Der ganze zwischen diesen Punkten liegende Kurventeil ist labil, denn er entspricht den übersättigten festen Lösungen. Weiterhin wird wie früher vorausgesetzt, dass die Legierungen nur eine einzige flüssige Phase bilden, und da müssen also die thermodynamischen Potentiale flüssiger Gemische wie früher durch eine Kurve ab von derselben Gestalt wie auf der Fig. 1 dargestellt werden.

Es wird zuerst vorausgesetzt, dass die chemische Verbindung sich aus der festen Phase nicht auskristallisieren kann, mit anderen Worten

[1]) G. Tammann, loc. cit., S. 309.
[2]) Van Rijn van Alkemade, loc. cit., S. 324.

kann sie keine gesättigten festen Lösungen bilden. Da muss der Punkt m ähnlich dem auf der Fig. 11 dargestellten Falle auf der Kurve der festen Phase selbst liegen. Dabei muss sich der Punkt m, wenn er zwischen den Punkten p und q liegt, höher als die Tangente pq ergeben, also wird in diesem Falle die Verbindung stets labil sein und muss in die festen Lösungen p und q zerfallen. Eine stabile Verbindung ist nur in dem Falle möglich, wenn der Punkt m ausserhalb der Punkte p und q liegt, wie es auf der Fig. 21 gezeigt ist. Da bildet die Verbindung mit der Komponente A feste Lösungen in allen Verhältnissen, mit B nicht in allen.

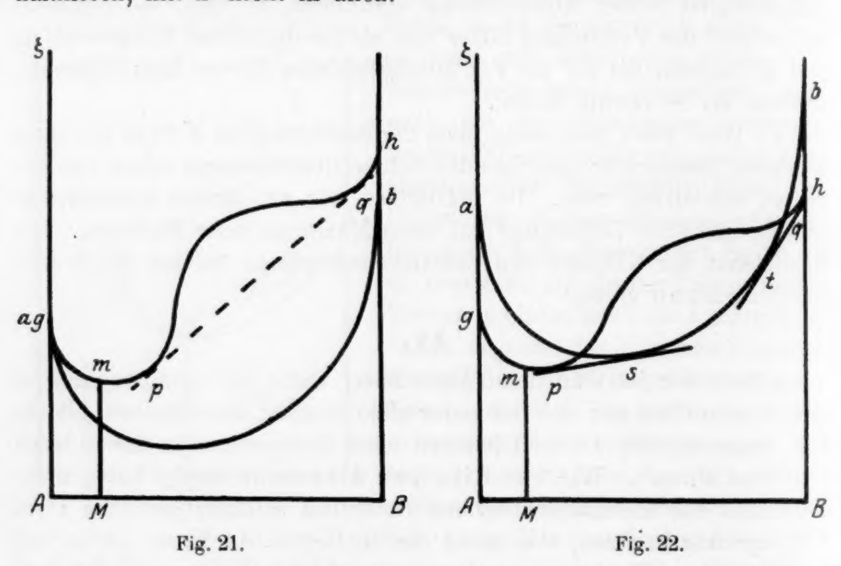


Fig. 21. Fig. 22.

Betrachten wir zuerst den Fall, wenn die Schmelztemperatur der Verbindung niedriger ist als diejenige der Komponente A. Diese letzte Temperatur ist auf der Fig. 22 dargestellt. Bei Temperaturerniedrigung von der linken Seite beider Kurven bilden zwei Berührungspunkte p und s eine gemeinsame Tangente, wie dies auf Fig. 11 der Fall ist. Ebenso wie dort bilden sich ursprünglich diese beiden Punkte aus einem einzigen, nämlich aus den zusammengefallenen Punkten a und g. Bei fortschreitender Erniedrigung der Temperatur müssen die Punkte p und s wieder in einen einzigen Punkt m zusammenfallen, wenn die Kurve gh die Kurve ab bei der Schmelztemperatur der Verbindung berühren wird, wie es in dem auf der Fig. 11 dargestellten Falle angegeben ist. Bei noch niedrigeren Temperaturen gehen die Punkte p

und s wieder auseinander und bewegen sich nach rechts. Fig. 22 entspricht einer Temperatur unter der Schmelztemperatur der Komponente B, wenn ein neues Paar von Berührungspunkten q und t entstanden ist. Die Tangenten ps und qt drehen sich bei sinkender Temperatur einander entgegen, bis eine Temperatur des Tripelpunktes einer flüssigen Phase $s(t)$ und zweier festen p und q eintritt. Das ist eine eutektische Temperatur. Bei niedrigeren Temperaturen ergibt sich die Flüssigkeit s als labil, denn die Tangente pq sondert sich von der Kurve der flüssigen Phase asb im Punkte s ab. Unter der eutektischen Temperatur ergeben sich als stabil nur feste Lösungen, deren Konzen-

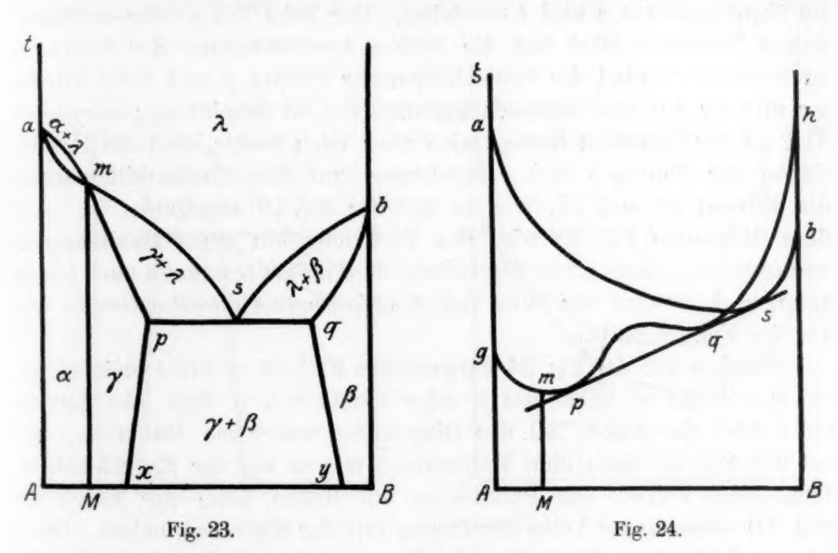


Fig. 23. Fig. 24.

trationen den Teilen gp und hq der Kurve der festen Phase entsprechen und die ganze Kurve asb entfernt sich nach oben.

Das auf der Fig. 23 dargestellte Zustandsdiagramm c-t entspricht in seinem linken Teile der Fig. 20, welche anstatt des Minimums im Punkte m nur eine Verjüngung hat. Links von der Geraden Mm (Fig. 23) sind feste Lösungen x der Verbindung in der Komponente A gelagert; doch sind die festen Lösungen der Verbindung in B in zwei unvermischbare Gebiete β und γ zerteilt, wie α und β auf der Fig. 13. Bei eutektischer Temperatur befindet sich die gesättigte feste Lösung p und die Flüssigkeit s mit der gesättigten festen Lösung q im Gleichgewicht. Die Schmelzkurven bs und bq werden durch die Projektionen der Punkte t und q auf der Fig. 22.

Berührt der Punkt m auf der Fig. 21 die Kurve ab früher, als die linken Enden der Kurven zusammentreffen, so muss ein Maximum an der Schmelzkurve entstehen. Weiterhin kann es geschehen, dass der Punkt s auf der Fig. 22 bei seiner Bewegung nach rechts die rechte Ausbuchtung der Kurve gh übereilt, wenn diese genügend nach links liegt, so dass sie bei einer höheren Temperatur ps im Punkte q berühren wird, welcher sich zwischen p und s befindet. Dieser Fall, der beim Fehlen von chemischen Verbindungen von Roozeboom untersucht wurde[1]), ist auf der Fig. 24 dargestellt. Bei weiterer Erniedrigung der Temperatur bricht die Tangente pqs im Punkte q, wo zwei neue Berührungspunkte q und t entstehen. Der linke Teil pt der ursprünglichen Tangente fährt fort die beiden Ausbuchtungen der Kurve gh zu berühren, wobei die Projektionen der Punkte p und t die Kurven px und qy auf dem Zustandsdiagramm Fig. 25 bezeichnen; der rechte Teil qs der Tangente bewegt sich aber nach rechts, und die Projektionen der Punkte q und s bezeichnen auf dem Zustandsdiagramme die Kurven qb und sb, wie es auf der Fig. 19 angegeben ist. Auf dem Diagramm Fig. 25 wird das Vorhandensein eines Maximums m vorausgesetzt, doch ist es begreiflich, dass dieses Maximum auch fehlen kann, und da wird der linke Teil des Diagramms dieselbe Gestalt wie auf der Fig. 23 haben.

Für den auf der Fig. 24 dargestellten Fall ist es nicht gleichgültig, ob der Punkt m links von p oder rechts von q liegt. Im letzten Falle wird der linke Teil des Diagramms weder ein Maximum, wie auf der Fig. 25, noch eine Verjüngung, wie m auf der Fig. 23 haben; denn beim Fehlen des Punktes m am linken Teile der Kurve gh (Fig. 24) muss dieser keine Berührung mit der Kurve ab haben. Doch ist es leicht einzusehen, dass die Kurven sb und qb auf der Fig. 25 dann eine Verjüngung oder ein Minimum wie auf der Fig. 20 haben müssen.

X.

Es werden jetzt die Fälle behandelt, wenn die Verbindung sich aus der festen Lösung auskristallisieren kann, d. h. wenn feste Lösungen existieren können, die mit der Verbindung gesättigt sind. Ähnlich der Fig. 1 muss in diesen Fällen das thermodynamische Potential von der Verbindung durch einen Punkt m unterhalb der Kurve gh (Fig. 21) dargestellt werden. Die mit der Verbindung gesättigten festen Lösungen müssen durch die Berührungspunkte aus dem Punkte m

[1]) H. W. Bakhuis Roozeboom, loc. cit., S. 399.

zur Kurve gh gezogenen Tangenten dargestellt werden. Wir lassen den Fall ohne Betrachtung, wenn der Punkt m oberhalb der Tangente pq zwischen den Punkten p und q auf der Fig. 21 liegt. Denn es ist klar, dass in diesem Falle die Verbindung labil ist und in feste Lösungen p und q zu zerfallen sucht. Der Fall, wenn der Punkt m unterhalb der Tangente in der Lage m' liegt, gibt nichts Neues, denn die aus diesem Punkte gezogenen Tangenten $m'o$ und $n'o$ berühren die Kurve ausserhalb des Teiles pq, und da haben die stabilen Teile der Kurve der festen Phase gn und ho dieselbe Gestalt, wie die Kurventeile ak und bl auf der Fig. 1, während der ganze innere Teil

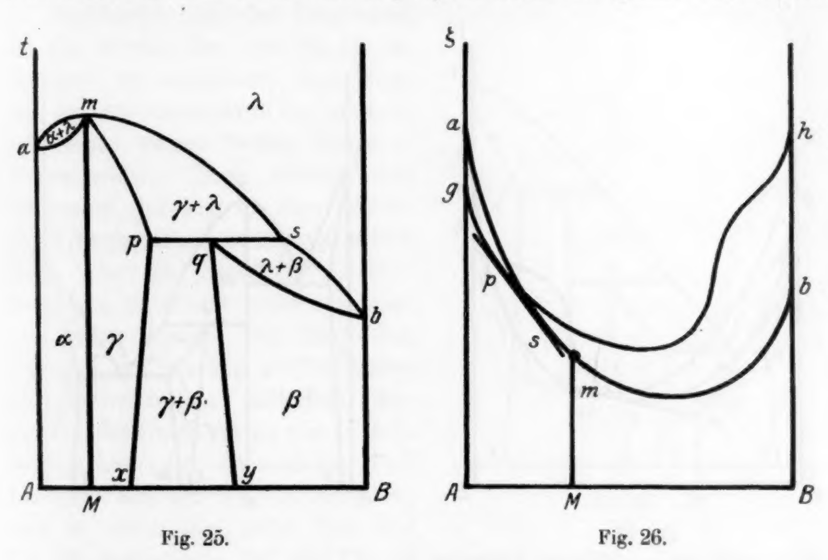


Fig. 25. Fig. 26.

$npqo$ der Kurve gh sich auf der Fig. 21 als labil erweist. Deswegen führt der auf der Fig. 21 durch m' dargestellte Fall zu den Zustandsdiagrammen, die sich in Legierungen mit Bildung fester Lösungen in allen Verhältnissen ergeben, also zu den Fig. 13, 15, 16, 18 und 19.

Einer besonderen Betrachtung bedarf der Fall, wenn der Punkt m oberhalb der Tangente pq auf der Fig. 21 links von p oder rechts von q liegt. Ein solcher Fall ist auf der Fig. 26 dargestellt. Die dieser Figur entsprechende Temperatur ist die Schmelztemperatur der Verbindung; denn der Punkt m liegt an der Kurve ab der flüssigen Phase. Zu derselben Zeit sind schon die linken Enden der Kurven zusammengetroffen und wieder auseinandergetreten, es liegt also die gegebene Temperatur unterhalb der Schmelztemperatur der Komponente A. Die

Punkte p und s, die sich miteinander im Gleichgewicht befinden, stellen wie früher, das feste und flüssige Gewicht dar.

Bei weiterer Temperaturerniedrigung wird der Punkt m unter die Kurve ab sinken, und man wird von ihm zwei Tangenten mk und ml ziehen können, wie das auf der Fig. 11 der Fall ist. Die Tangenten mk und ps, sich einander entgegendrehend, fliessen weiter bei der eutektischen Temperatur, wie auf der Fig. 6, in eine einzige zusammen, worauf die Kurve ab sich von der Tangente im Punkte k abtrennt, wie dies auf der Fig. 12 der Fall ist, also bleibt die Verbindung m mit der flüssigen Lösung p im Gleichgewicht. Der Moment

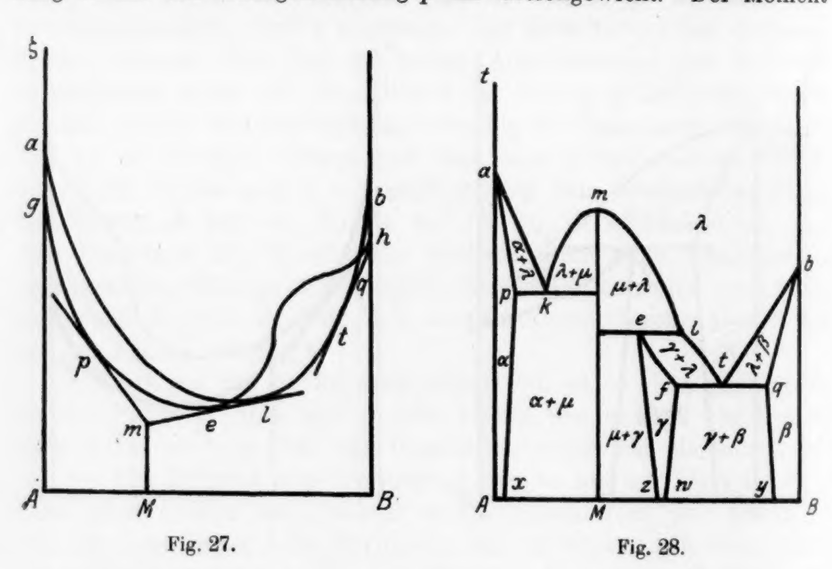


Fig. 27. Fig. 28.

nach der Abtrennung der Kurve ab ist auf der Fig. 27 dargestellt. Dabei hat die Tangente ml die Kurve gh im Punkte e berührt, also erscheint im Gleichgewichte mit der Verbindung m und mit der Flüssigkeit l eine feste Lösung e von zwischenliegender Konzentration. Ähnliche Fälle eines Tripelpunktes haben wir schon gehabt, wie z. B. auf der Fig. 14. Bei weiterer Erniedrigung der Temperatur bricht die Tangente mel im Punkte e, wie das mit der Tangente $mpek$ auf der Fig. 14 der Fall ist. Es dreht sich dabei der rechte Teil der Tangente el der neuen Tangente qt, die unterhalb der Schmelztemperatur der Komponente B erschien, entgegen, und die beiden Geraden fliessen endlich bei eutektischer Temperatur miteinander zusammen, wie das auf der Fig. 22 der Fall ist.

Das dem behandelten Falle entsprechende Zustandsdiagramm ist auf der Fig. 28 gezeigt. Die Konstruktion dieses Diagramms enthält nichts Neues. Eine Komplizierung im Vergleich mit früheren Diagrammen ist eine mittlere feste Phase γ, die sich als feste Lösung ergibt, die demjenigen Teile der Kurve gh (Fig. 27) entspricht, welcher zwischen beiden Hälften der Tangente mel nach ihrem Brechen liegt. Diese Phase im Unterschied zu der Fig. 23 und 25 mischt sich ebenso, wie x nicht mit der Verbindung μ. Der rechte Teil der Fig. 28 kann auch keinen eutektischen Punkt haben, und dann bekommt er eine dem rechten Teil der Fig. 25 ähnliche Gestalt.

Vergleicht man das Diagramm der Fig. 28 mit dem der Fig. 13, so ist leicht zu bemerken, dass jenes sich von letzterem durch Vorhandensein einer neuen festen Phase γ unterscheidet. Doch erleidet das Diagramm der Fig. 13 eine bedeutende Veränderung in seinem linken Teile, wenn die chemische Verbindung sich unterhalb ihrer Schmelztemperatur zersetzt, also wenn der Punkt m auf der Fig. 17 die Kurve ab überschreitet, nachdem der Punkt s sich nach rechts von m fortbewegt hat. Ein ebensolcher Fall ist auch auf der Fig. 26 möglich, und so muss der linke Teil der Fig. 28 ebenso wie bei der Fig. 13 geändert werden. Das dabei entstehende Zustandsdiagramm ist auf der Fig. 29 gezeigt, und es steht zur Fig. 28 in demselben Verhältnis, wie die Fig. 18 zur Fig. 13. Es ist klar, dass auch im letzten Diagramm der eutektische Punkt fehlen kann.

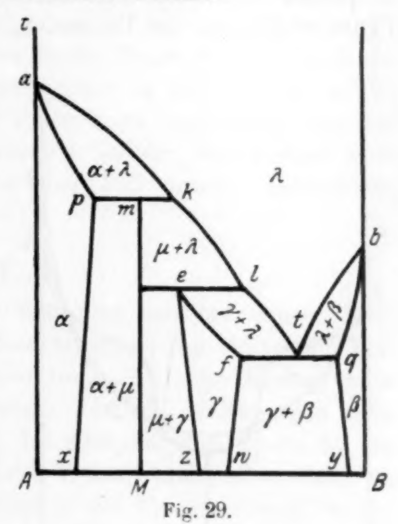


Fig. 29.

Das auf der Fig. 29 dargestellte Diagramm ist eine Verallgemeinerung eines von Tammann erörterten Diagramms[1]; das letzte ergibt sich als etwas Mittleres zwischen der Fig. 29 und Fig. 18. In meiner Abhandlung über die Legierungen von Cholesterin und Cetylalkohol[2] bin ich in diesem Falle von der Voraussetzung über die Anwendbarkeit von Tammanns Diagramm ausgegangen, doch hat mich die Erfahrung zum Diagramm Fig. 18 geführt.

[1] G. Tammann, loc. cit., S. 311, Fig. 18.
[2] A. Mlodziejowski, loc. cit., S. 329.

XI.

Gehen wir jetzt zu solchen chemischen Verbindungen über, die mit beiden Komponenten feste Lösungen nicht in allen Verhältnissen bilden. Dann ist es klar, dass die Kurve des thermodynamischen Potentials der festen Phase nicht eine einzige Einbuchtung, wie auf der Fig. 21, sondern zwei solche haben muss, wobei es ebenso, wie auf Fig. 21, vorausgesetzt ist, dass die Verbindung sich aus der festen Lösung nicht auskristallisieren kann, also liegt der Punkt m an der Kurve selbst.

Beim Schneiden der Kurve gh durch die Kurve der flüssigen Phase erhält man vier Tangenten, die je zwei Berührungspunkte haben,

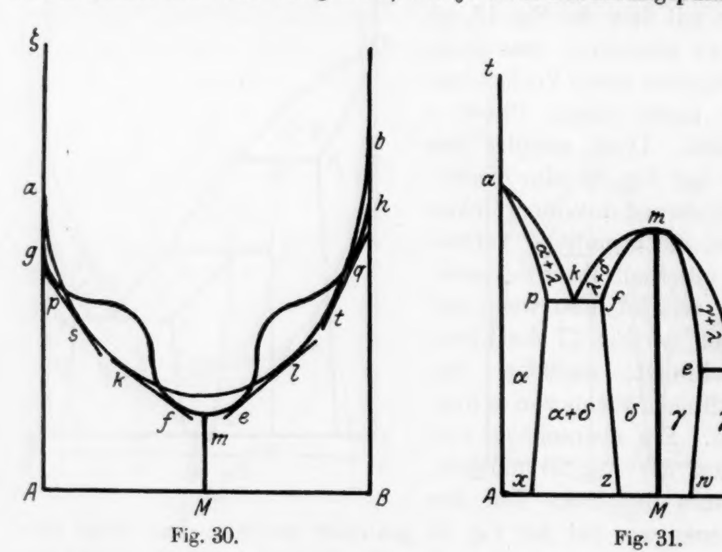


Fig. 30. Fig. 31.

wie es auf der Fig. 30 dargestellt ist, wo die Temperatur unterhalb der Schmelztemperatur der Verbindung, sowie der beiden reinen Komponenten angenommen ist. Die beiden Kurven haben sich ursprünglich im Punkte m berührt, und es gehen von dem Berührungspunkte bei sinkender Temperatur nach rechts und links zwei Berührungspunkte der Tangenten e und f auseinander, wobei die beiden Tangenten el und fk im Moment der Berührung eine einzige Gerade bilden, und deshalb muss der mittlere Teil des Zustandsdiagramms dieselbe Gestalt wie auf der Fig. 20 haben. Es drehen sich weiter die Tangenten el und qt, sowie fk und ps einander entgegen. Jedes Paar der Tangenten, wie auf der Fig. 22, muss je in eine einzige Tangente

zusammenfliessen unter Bildung eines eutektischen Punktes. Deshalb müssen der linke und der rechte Teil des Zustandsdiagramms dieselbe Gestalt wie der rechte Teil der Fig. 23 haben.

Das Gesamtbild des erhaltenen Zustandsdiagramms ist auf der Fig. 31 dargestellt. Ihr rechter Teil kann auch dieselbe Gestalt wie auf der Fig. 25 haben. Es ist auch leicht ein entsprechendes Zustandsdiagramm analog der Fig. 15 zu konstruieren. In den beiden letzt erörterten Diagrammen zerteilen sich die festen Lösungen der Verbindung in beiden Komponenten je in Paare unvermischbarer Gebiete: α, δ statt α und β, γ statt β. Etwas ähnliches hat man auf den Fig. 23 und 25 gehabt.

Liegt der die Verbindung darstellende Punkt m' unterhalb der Kurve auf der Fig. 30 ähnlich dem Punkte m auf der Fig. 27, so stellen die Punkte der Kurve selbst schon keine Verbindung dar, und das Vorhandensein zweier Einbuchtungen an der Kurve wird unerklärlich. Deswegen unterliegt ein solcher Fall unserer Betrachtung nicht.

XII.

Roozebooms Methode erlaubt, wie man einsehen konnte, eine thermodynamische Ableitung von einer ganzen Reihe einfachster Formen von Zustandsdiagrammen binärer Gemische unter Bildung einer chemischen Verbindung. Kompliziertere Formen, welche man beim Vorhandensein von Polymorphie bei den Komponenten, sowie bei der Verbindung findet, können auf ähnliche Weise abgeleitet werden, wie es von mir an einem einfachen Beispiele der Fig. 10 gezeigt wurde.

Wie öfters erwähnt wird, erweisen sich viele Zustandsdiagramme der Legierungen mit Bildung einer chemischen Verbindung gleichwie von zwei Diagrammen zusammengesetzt, wobei die Verbindung die Rolle einer selbständigen Komponente spielt, welche in beide Diagramme eintritt. Eine Ausnahme bilden die sämtlichen Diagramme, welche eine sich unterhalb ihrer Schmelztemperatur zersetzende Verbindung darstellen.

Es wäre aber irrtümlich, zu meinen, dass die chemische Verbindung thermodynamisch als eine selbständige Komponente betrachtet werden könnte. Wäre es so, so müssten wir im Falle einer Verbindung, die mit beiden Komponenten feste Lösungen in allen Verhältnissen bildet, die Kurve des thermodynamischen Potentials von zwei auf der Fig. 1 dargestellten Kurven zusammenstellen, die längs ihrer äusseren Ordinaten einander berühren. Doch ist es ersichtlich, dass

in diesem Falle die Verbindung labil wäre, und sich in feste Lösungen u und v zu zersetzen suchte, welche durch zwei Berührungspunkte einer gemeinsamen Tangente zu beiden Kurven bestimmt sind. Es kann also nicht die chemische Verbindung in Legierungen als eine selbständige Komponente betrachtet werden, doch zeigt die vorliegende Abhandlung, dass die Ableitung von Zustandsdiagrammen auf ganz anderen Gründen ausgeführt werden kann, die sich in vollem Einklang mit den Prinzipien der Thermodynamik befinden.

Moskau, Physikalisches Institut II. Universität.
Mai 1924.

Über den Mechanismus chemischer Gasreaktionen.[1]

Von

M. Kröger.

(Mit 8 Figuren im Text und 1 Tafel.)

(Eingegangen am 27. 6. 25.)

Der Zweck der folgenden Untersuchung ist, unsere Kenntnisse und Anschauungen über den Mechanismus chemischer Gasreaktionen — speziell des monomolekularen Zerfalls einerseits und der bimolekularen Vereinigung andererseits — zu ergänzen. Diese Gegenstände der chemischen Kinetik haben schon viefach Bearbeitung — sowohl praktisch, als auch theoretisch — gefunden. Das zur Verfügung stehende grosse Tatsachenmaterial, das wir insbesondere Bodenstein und seinen Mitarbeitern verdanken, gestattete wertvolle Rückschlüsse auf den Mechanismus zu ziehen. Doch finden diese eine natürliche Grenze infolge der mannigfachen Störungen, die wir Katalyse nennen. Unter diesen Umständen erscheint es als eine wichtige Aufgabe, experimentelle Methoden zu entwickeln, die eine Untersuchung frei von den Einflüssen der Wände, Feuchtigkeitsspuren und anderem gestatten. Bei Kenntnis der unbeeinflussten Vorgänge werden wir dann auch möglicherweise weitere experimentell begründete Gesichtspunkte für die Katalyse gewinnen können.

In dieser Untersuchung werden zwei Fragen ins Auge gefasst: 1. Gibt es einen rein monomolekularen Zerfall und 2. eine bimolekulare Vereinigung bei positiver Wärmetönung, ohne dass im Moment der Reaktion anderweitige Molekeln oder Atome sich im Bereich der reagierenden Gruppe befinden und bis zu welchem Grade?

Will man sich in dieser Hinsicht experimentell betätigen, so muss man versuchen, gewissermassen die Reaktionen der einzelnen Molekeln oder die zwischen den einzelnen Atomen und Molekeln in die Hand zu bekommen. Das lässt sich nur bei Benutzung von Atom- und Molekülstrahlen ausführen.

Den Ausgangspunkt für diese Untersuchung bildeten die folgenden Molekularbetrachtungen über den Kernpunkt der chemischen Kinetik,

[1] Leipziger Habilitationsschrift (eingereicht Mitte Dezember 1924).

nämlich die Aufbringung und die Wegschaffung der Umsatzenergien beim Einzelprozess. Im Hinblick auf die obige Fragestellung sei hier nur auf Erörterungen eingegangen, die sich auf Gasreaktionen beziehen. Sehen wir von den kleinen Bildungsenergien der Molekülverbindungen ab, so zeigt sich bekanntlich, dass die Umsatzenergien wesentlich grösser, in vielen Fällen auch von ganz anderer Grössenordnung sind als diejenigen frei verfügbaren Energien, die sich normaler Weise im Durchschnitt, an einem Mole haftend, vorfinden und hinsichtlich eines Freiheitsgrades pro Mol $\frac{1}{2}\,RT$ betragen. Doch sind infolge der Maxwellverteilung und der Temperaturstrahlung stets Atome und Molekeln mit grösserer und kleinerer Energie vorhanden, als dem Durchschnitt entspricht. Die ersteren sind von besonderer Wichtigkeit. Denn sie besitzen genügend Energie, um beim Zusammenstoss mit anderen Atomen stärkere Deformationen hervorrufen zu können, wodurch offensichtlich eine chemische Reaktion erst eingeleitet zu werden vermag. Bei den Energie verbrauchenden Vorgängen werden sie weiterhin als Energielieferanten in Frage kommen und die Träger der Reaktion sein können, wenn der vorhandene Betrag dem der benötigten Energie gleichkommt. Das gilt speziell für den monomolekularen Zerfall — etwa den Vorgang $J_2 = 2\,J$ — dem wir uns zunächst zuwenden wollen. Dagegen sollen die Fragen der Anstossenergie und die der Wegschaffung der entstandenen Energie bei der bimolekularen Vereinigung erst im zweiten Teil behandelt werden.

Die Bedeutung der Maxwellverteilung für die Energiebeschaffung kennzeichnet Bodenstein[1]) mit den Worten: „So glaube ich, dass in der durch den Maxwellschen Satz gegebenen Energieverteilung die Quelle der Aktivierungswärme gefunden werden kann.“ Nernst[2]) äussert demgegenüber Bedenken, da sich auf diesem Wege nur äusserst geringe und unwahrscheinliche Geschwindigkeiten ergeben würden. Es kommt hinzu, dass die allbekannte Tatsache der Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Zusatz fremder Gase[3]) nicht damit in Einklang zu bringen ist. Eine Lösung dieser Schwierigkeit würde die Annahme mit sich bringen, dass nur ein Stoss einer Molekel J_2 gegen eine ebensolche einen Zerfall bewirken kann, wenn dabei natürlich gleichzeitig Energie genug frei zur Verfügung steht, und dass ferner konsequenterweise (im Hinblick auf die Aufrechterhaltung der Maxwellschen Verteilung im Gleichgewicht) die Rekombination nur

[1]) Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften. Chemische Kinetik, S. 207.

[2]) Theoretische Chemie.

[3]) Vgl. z. B. Perrin, Die Atome, S. 150 (1914).

ein „(Dreier)-Stoss von der entgegengesetzten Art“ in Boltzmanns Ausdrucksweise zustande bringen kann. Eine solche Annahme erscheint einigermassen willkürlich, selbst wenn man zugibt, dass im chemischen Sinne ein solcher Stoss vor anderen begünstigt erscheint. Der Befund im System $H_2 + Hg$ von Franck und Cario[1]) zeigte nämlich, dass der Zerfall der H_2-Molekel durch Stösse fremder angeregter Atome bewirkt werden kann. Dabei scheinen aber noch spezifische chemische Einflüsse im Spiele zu sein, die die Auffassung von der Bevorzugung der Stösse der Jodmolekeln untereinander unterstützen. Neuerdings hat J. J. Thomson[2]) eine Lösung der folgenden Art vorgeschlagen. Es findet zwar durch die Gegenwart eines fremden Gases ein vermehrter Zerfall statt, aber dieser Vermehrung steht ein anderer Effekt gegenüber, der den ersteren gerade kompensiert. Er glaubt nämlich aus der Parallele zur Wiedervereinigung der Gasionen heraus schliessen zu müssen, dass der Zusatz eines fremden Gases bei geringen Drucken eine diesen proportionale vermehrte Wiedervereinigung der Atome zur Molekel zur Folge hat, womit eine Lösung der vorliegenden prinzipiellen Schwierigkeiten gefunden wäre; doch ist sie, wie man erkennt, nicht allgemein.

Wie dem auch sei, man kann die Ansicht vertreten, dass die Stösse grundsätzlich nötige Bestandteile des monomolekularen Zerfalls sind. So ergibt sich ein bimolekularer Charakter. Denn der Zerfall dürfte unmittelbar nach dem eigentlichen Stosse erfolgen, so dass von diesem Standpunkte aus die Reaktion in den zweiten Teil der Arbeit gehört. Nur bei einer grösseren Molekel könnte man einen Zerfall auch in einem beliebigen späteren Zeitpunkt verstehen.

Zum zweiten ergeben sich energiereiche Molekeln durch Absorption von Strahlung. Für die kinetischen Probleme ist diese Tatsache offenbar von grosser Bedeutung. Denn über die Einstellung des Gleichgewichts durch Stösse der Molekeln an der Wand und untereinander lagert sich unter normalen Verhältnissen diejenige durch die Strahlung von der Temperatur der Gefässwände. Welcher von beiden Vorgängen den grösseren Beitrag liefert, lässt sich allgemein nicht ohne weiteres sagen. Einmal ist die Energieübertragung durch Stösse an der Wand nicht ohne weiteres gegeben[3]), zum anderen sind unsere Kenntnisse hinsichtlich der Absorption im langwelligen Gebiet noch mangelhaft. Allein würden allerdings die hier in Frage kommenden

---

[1]) Zeitschr. f. Physik **11**, 161; vgl. ferner: K. T. Compton usw. Phil. Mag. (6) **48**, 360.

[2]) Phil. Mag. (6) **47**, 337 (1924), siehe S. 369.

[3]) Man vgl. z. B. eine Wand aus Diamant mit einer aus Schwefel.

absorbierten Strahlungsenergiebeträge in der Regel nicht hinreichen, um die Beobachtungen einer monomolekularen Zerfallsreaktion verständlich zu machen[1]). Das würde erst der Fall sein, wenn wir umfangreichere Absorptionen von der Wellenlänge von ein μ ab nach kürzeren Wellenlängen zu — also bei erhöhter Temperatur — beobachteten. Dagegen müssen bei einer Superposition über die Maxwellverteilung auch absorbierte kleinere Energiebeträge für die Einstellung des Gleichgewichts von Bedeutung sein. Es liess sich bisher aber ihr Einfluss nicht näher so erforschen, wie es bei den eigentlichen photochemischen Reaktionen, einschliesslich der sensibilisierten, möglich war.

Demgegenüber wird auch die Meinung vertreten, dass sowohl Stösse als auch Strahlung nicht in der Lage sind, die beobachteten Geschwindigkeiten zu erklären. So kommt Langmuir (loc. cit.) zu dem Schluss, dass entweder noch Wirkungen unbekannter Art vorliegen, oder dass eine Transformation von Nullpunktsenergie in chemische zu gewissen Zeiten die nötigen Beträge zur Verfügung stellt. Auf Einflüsse unbekannter Art deutet auch die Zerfallsformel hin, die sich aus der Gleichgewichtsformel von Stern[2]) in Kombination mit der gaskinetischen Wiedervereinigung ergibt und die zuerst von Herzfeld[3]) angegeben wurde. Eine Deutung der so gewonnenen Formel ist noch nicht gegeben worden.

Dieser Tatbestand war die Veranlassung für die folgenden Versuche, die entscheiden sollten, ob es möglich ist, Molekeln ohne Zusammenstoss zum Zerfall zu bringen.

Eigene Versuche.

Über das Verhalten eines Jodmolekülstrahls beim Hindurchfliegen durch einen glühenden Platinzylinder.

Hier wird also nach einem Zerfall der Jodmolekel gesucht, der auch ohne Zusammenstösse zustande kommt. Die Zerfallsenergie muss dann entweder der Strahlung entnommen werden, oder aber auch im Langmuirschen Sinne der Molekel selbst, wenn diese unter dem Einfluss äusserer Strahlung gewisse kritische Stadien passiert. Experimentell kann das nur in der Weise geschehen, dass man im höchsten Vakuum einen Strahl der betreffenden Substanz über eine bestimmte, möglichst grosse Wegstrecke den gewünschten Einflüssen,

[1]) F. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 2190 (1920); Polanyi, Zeitschr. f. Physik **1**, 337 (1920).

[2]) Ann. d. Physik **44**, 497 (1913).

[3]) Ann. d. Physik. **59**, 647 (1919).

hier der Wärmestrahlung des glühenden Platins, aussetzt. Die Herstellung dieses Strahlungsfeldes geschieht mittels eines heizbaren Platinzylinders. Wenn der Strahl durch diesen hindurchgeflogen ist, wird er beim Auftreffen auf die mit flüssiger Luft gekühlte Gefässwand kondensiert. Aus dem so gewonnenen Bild (vgl. später) wird das Verhalten gegenüber den Strahlungseinflüssen erschlossen. Da aus technischen Gründen eine Steigerung der Temperatur des Platinzylinders wesentlich über 1000° C. nicht möglich ist, so kommt also nur ein Einfluss langwelliger Strahlung zur Geltung, die durch die Strahlungsgesetze gegeben sind. Vergleicht man diese Art der Untersuchung mit denjenigen, wie sie gewöhnlich vorgenommen werden, so besteht der Unterschied im wesentlichen darin, dass hier nur eine herausgegriffene Fraktion des Gases untersucht wird. Abgesehen von den Stössen bleiben alle anderen Umstände die gleichen. Auch die Maxwellsche Verteilung gilt für diese Fraktion, nur findet kein mechanischer Energieaustausch zwischen den Molekeln mehr statt, sondern es erhält sich der Zustand in jeder einzelnen, wie er aus dem letzten Zusammenstoss sich ergab.

Als Beispiel wurde das Jod gewählt. Seine Gleichgewichtskonstante ist aus den Untersuchungen von Bodenstein und Starck[1]) bekannt. Es ist zu entnehmen, dass bei einer Temperatur von 900° ab die in der Zeiteinheit in Atome zerfallende Menge der Molekeln sehr gross ist. Hinsichtlich der Energiebeschaffung vermittels Strahlungsaufnahme verhält sich das Jod ebenfalls günstig. Die 35000 cal. Zerfallsenergie können durch Aufnahme von Strahlungsenergie der Wellenlänge von $0{\cdot}8 \cdot 10^{-4}$ cm im Molekül aufgenommen werden. In diesem Spektralgebiet findet Absorption statt (vgl. Trautz[2]). Diese Untersuchung stellt somit gleichzeitig eine Erweiterung der von Stern und Volmer[3]) dar, die den Einfluss kurzwelligen Lichtes (455 $\mu\mu$) zum Gegenstand hatte und die auf ein Nichteintreten eines Zerfalls schliessen konnten. Zu den speziellen Ansichten von Polanyi[4]) kann durch diese Versuche nur indirekt Stellung genommen werden.

Bevor nun die eigentlichen Versuche wiedergegeben werden, sei kurz auf die bisherigen Untersuchungen über Atom- und Molekülstrahlen eingegangen. Derartige Strahlen werden von Atomen, bzw. Molekeln gebildet, die sich alle nahezu in der gleichen Richtung bewegen (ein-

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **16**, 961 (1912).
[2]) Zeitschr. f. anorgan. u. allgem. Chemie **122**, 81 (1922).
[3]) Zeitschr. f. wiss. Phot. **19**, 280 (1920).
[4]) Zeitschr. f. Elektrochemie **26**. 49 (1920); Zeitschr. f. Phys. **1**, 337 (1920).

dimensionales Gas). Man stellt die Strahlen her, indem man eine Substanz ins Vakuum verdampft und mittels Blenden verschiedener Art einen Teil abblendet. Voraussetzung für die dauernde Aufrechterhaltung eines derartig gerichteten Strahls ist, dass die Bewegungen der einzelnen Atome durch fremde Gase nicht beeinflusst werden und die Molekeln, resp. Atome beim ersten Aufprall an der Gefässwand sitzen bleiben und nicht zurückgeworfen werden. Wie die nachfolgende Zusammenstellung zeigt, hat man sich erst in neuerer Zeit mit diesem Gegenstand beschäftigt. Die Substanzen mit niedrigem Siedepunkt sind dabei bisher nur in geringer Zahl verwendet worden. Fragen der Reflexion, deren Abhängigkeit von der Temperatur und der Art der Wand, der Art der Reflexion (Kosinusgesetz von Knudsen), Fragen der thermischen Geschwindigkeit, der freien Weglänge, des magnetischen Verhaltens der Metallatome sind damit beantwortet worden. Bisher ist man mit verhältnismässig kleinen Substanzmengen ausgekommen, auch mussten die Strahlen zum Teil sehr schmal sein. Im Gegensatz dazu mussten, um zu einer genügend grossen Stosszahl zu gelangen, in der folgenden Untersuchung möglichst breite Strahlen hergestellt werden. Zwei Fragen waren ferner aus der bisherigen Literatur nicht so klar ersichtlich, als das eigene Vorversuche sich erübrigt hätten. Das sind die Befreiung der zu verdampfenden Substanzen von fremden Gasen und die apparativen Anordnungen. Lediglich die Frage der Reflexion war bekannt; Jod wird bereits bei — 60° beim Aufprall auf die Wand festgehalten[1]).

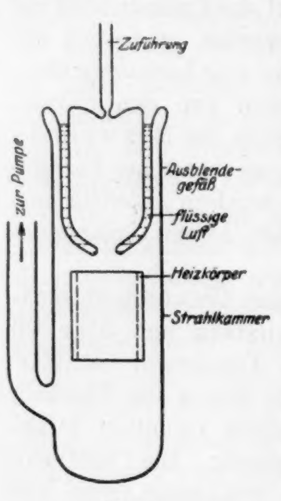


Fig. 1.

Apparatur.

Aus vielen vergeblichen Versuchen hat sich schliesslich eine Apparatur folgender Art herauskristallisiert (Fig. 1 u. folg. S. 392). Sie besteht aus vier Teilen: 1. einem Verdampfgefäss für die Substanzen, 2. einem Verbindungsrohr zur eigentlichen Apparatur, 3. einem Aus-

[1]) Dunoyer, Compt. rend. **152**, 592 (1911); M. Knudsen, Ann. d. Physik **50**, 472 (1916); Wood, Phil. Mag. (6) **30**, 300 (1915); **32**, 364 (1916); J. Weyssenhoff, Ann. d. Physik **58**, 505 (1919); O. Stern, Zeitschr. f. Physik **2**, 49 (1920); M. Born und Bormann, Physik. Zeitschr. **21**, 578 (1920); W. Gerlach und O. Stern, Zeitschr. f. Physik **9**, 349 (1923); W. Gerlach, Zeitschr. f. Physik **26**, 106 (1924).

blendegefäss und 4. dem eigentlichen Strahlraum. Die beiden letzteren bilden zusammen gewissermassen ein einheitliches Aggregat und stehen mit den Vakuumpumpen vermittels möglichst kurzer und weiter (1·5 bis 2 cm) Glasrohre und unter Vermeidung enger Abschmelzstellen in Verbindung. Das ganze besteht aus einem Stück ohne jeden Schliff und wird für jeden Versuch aneinander geschmolzen. Im einzelnen ist dazu noch zu bemerken:

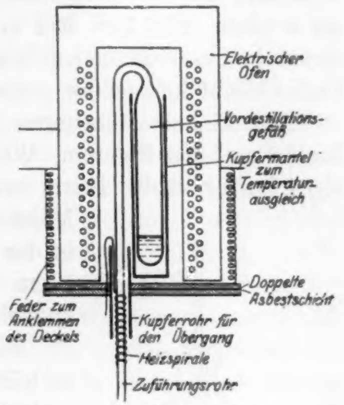


Fig. 2.

Das Verdampfgefäss (Fig. 2) ist ein immer gleich grosses Glasrohr von 12 cm Länge und 2 cm Durchmesser für die verhältnismässig hoch siedenden Substanzen. Sobald die ganze Apparatur evakuiert worden ist, kann in diesen Gefässen die Vordestillation vorgenommen werden. Das geschieht mit Hilfe eines kleinen elektrischen Ofens, der über das Ende des Rohrs geschoben wird. Ist die ganze Substanz nach dem oberen Teil hinaufdestilliert, dann wird sie wieder hinuntergeschmolzen und die Destillation beginnt von neuem[1]). Ein Überdestillieren in ein neues Gefäss und Abschmelzen des alten erwies sich als unzweckmässig und wurde deshalb unterlassen. Für Substanzen wie Jod wurde ein ähnliches Gefäss (Fig. 3) verwendet, doch ist im oberen Teil ein 1 cm weites und 7 cm langes Rohr eingeschmolzen, in das flüssige Luft hineingegeben werden kann. Dann findet dort bei der Vordestillation Kondensation statt. Ich habe mich dabei mit einer einmaligen Vordestillation begnügt.



Fig. 3.

Die Zuleitungsrohre sind von 4 mm innerer Weite, ihre Länge beträgt beim Jod 50 cm, in allen anderen Fällen 25 cm. Sie werden durch Nickelinspiralen, die immer in der gleichen Weise mit Asbestpapier umhüllt sind, auf eine bestimmte Temperatur gebracht. Den etwas schwierigen Übergang zu den Öfen (Fig. 2), die beim

---

[1]) Die Notwendigkeit dieser Massnahme ergibt sich aus dem grossen Gasgehalt der Substanzen. Es würden sonst je nach der Wirksamkeit der Pumpen ein schwer reproduzierbares Vakuum sich ergeben. Es handelt sich ja hier um Verdampfung grösserer Mengen, so dass ohne diese Massnahme während des Versuchs eine Verschlechterung

Versuch über die Verdampfgefässe geschoben werden, vermitteln Kupferrohre, die nach der Zusammenstellung einige Zentimeter in den Ofen hineinragen und ausserhalb über die Heizspirale geschoben sind. Der Übergang zu den Ausblendegefässen ist aus den Figuren am besten zu ersehen (Fig. 1, S. 392 und Fig. 4). Das Zuleitungsrohr ragt also direkt in das Ausblendegefäss hinein. Die Temperatur des äussersten Endes bleibt infolge der grösseren Ausstrahlung etwas niedriger.

Die Einzelausführungen der Ausblendegefässe erkennt man am besten aus den Figuren. Während der Versuche werden sie mit flüssiger Luft gekühlt. Dann werden die dort auf die Wände stossenden Molekeln kondensiert und nur durch das Loch in der Mitte mit einem Durchmesser von etwa 1 cm ist ein Weiterfliegen möglich. Dadurch entsteht der eigentliche Strahl.

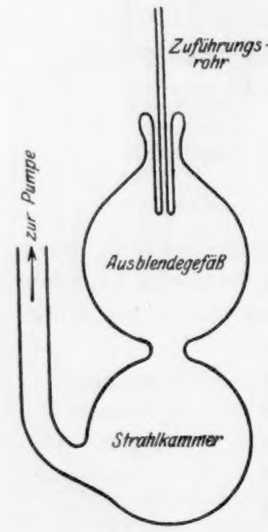


Fig. 4.

Die Dimensionen der Apparatur wurden verhältnismässig gross gewählt (Ausblendegefäss und Strahlkammer bis zu einem Liter). Dadurch werden Störungen durch Gasreste am ehesten vermieden. Die Weite des Austritts aus den Zuführungsrohren war bei den Jodversuchen noch 1 mm, später wurde zu 4 mm übergegangen.

Die Einzelheiten, die sich auf die Öfen beziehen, mit denen die Verdampfgefässe geheizt wurden, können aus den Figuren ersehen werden. Die Heizung geschah mit einer Institutsbatterie (80 Volt). Das Gefäss mit dem Jod wurde in einen Thermostaten getaucht, der elektrisch geheizt wurde und auf 0·05° genau eingestellt werden konnte. Diese Einstellung ist also schärfer als sie sich bei den hochsiedenden Metallen durchführen liess, da die Abdichtung einigermassen schwierig ist. Schwankungen um einige Grade lassen sich dabei nicht vermeiden.

Das Vakuum wurde mit folgendem Aggregat hergestellt: 1. Wasserstrahlpumpe, 2. rotierende Gaedepumpe, 3. Volmersche Quarzstufen-

des Vakuums eintreten müsste. Einen Anhalt über die Art der Beseitigung der Gasreste durch diese Vordestillation gewinnt man aus dem sichtbaren Verhalten beim erneuten Schmelzen. Beim ersten Male ist z. B. beim Schwefel die Gasabgabe so heftig, dass man Mühe hat, ein vollständiges Verspritzen zu verhindern, beim zweiten Male ist das Schmelzen schon ruhiger und beim dritten Male erkennt man kaum noch eine Gasentwicklung. Dabei wurde bereits von besonders hergestelltem Schwefel ausgegangen. Die Metalle sind — abgesehen von den Alkalimetallen — leichter von Gasresten zu befreien.

strahlpumpe und 4. Gaedesche Diffusionspumpe. Diese letztere stellt gewissermassen ein Sicherheitsventil dar. Der letzte Schliff befindet sich zwischen ihr und der Volmerpumpe. Von dieser Stelle ab ist alles aneinander geschmolzen, um die Entgasung der Gefässe durch Erwärmen auf 400° möglich zu machen. Eine mit flüssiger Luft gefüllte „Falle" verhindert das Zurücktreten des Quecksilberdampfes in die eigentliche Apparatur. Es wurden keine Messungen des Vakuums vorgenommen — nur ein gewöhnliches Entladungsrohr diente zur groben Orientierung. Der Versuch zeigt ja viel besser, ob das Vakuum beim Versuch während der ganzen Zeitdauer gut war. Eine Messung vor dem Versuch ist ausserdem von begrenztem Wert, denn es wird sich im allgemeinen während des Versuchs ein anderes — übrigens sehr bald stationäres — Vakuum einstellen, je nach dem Gasgehalt der verdampfenden Substanzen. Da ich bei meiner Arbeitsweise gute Abbildungen bei einer Flugweite von 20 bis 30 cm bekam, so befand ich mich sicher jenseits 10^{-6} mm *Hg*-Druck[1]. Die Messungen werden dann an sich sehr schwierig. Es wurde deshalb darauf verzichtet und besonderer Nachdruck auf gleichmässige Arbeitsweise gelegt.

Für die ersten Versuche mit Jod wurde ferner ein zylindrischer Heizkörper für den Strahlraum benötigt. Es kam dafür nur ein Körper aus Platin in Frage. Da die Heizung eines Zylinders praktisch wegen der hohen erforderlichen Stromstärken nicht gut durchführbar ist, wurde folgende Ausführung gewählt. Um zwei dünne Quarzringe, die durch zwei Stäbe in 6 cm Entfernung übereinander gehalten wurden, wurde ein 4 mm breiter und etwa 2 m langer Streifen (Oberfläche etwa 160 qcm) von Platinfolie (Dicke 2·5 μ) so gewickelt, dass gewissermassen ein Doppelzylinder entstand, der aber noch Schlitze aufwies. Dann liessen sich Temperaturen bis 1000° C bei einer Heizung mit 220 Volt und einigen Ampère erzielen. Beim Stromdurchgang erfolgte durch das Magnetfeld im Innern der Schlingen ein Auseinanderdrücken dieser Schlingen, so dass schädliche Berührung weniger leicht erfolgen konnte. Von Interesse ist für uns nur die Dichte und Zusammensetzung der Strahlung im Innern des Zylinders. Sie ist mit der Temperatur des Platins gegeben. Und zwar liegt sie zwischen derjenigen, die sich bei Annahme reiner Platinstrahlung einerseits und schwarzer Strahlung andererseits ergibt. Die Anwendung des Stefan-Boltzmannschen Gesetzes für die Gesamtstrahlung führt zu falschen Werten, wie das ja

[1]) Das entspricht auch den Befunden Eberts (Zeitschr. f. Physik 1924), der zeigte, dass die Sauggeschwindigkeit eines analogen Aggregats bis zu Drucken jenseits 10^{-6} mm *Hg* echt gross ist.

aus der angegebenen Konstruktion des Glühkörpers ohne weiteres verständlich ist. Neben der direkten Messung der Aussenseite des Zylinders steht dann noch der folgende Weg zur Temperaturbestimmung zur Verfügung: Man bestimmt die Energie, die nötig ist, um das erste Glühen hervorzurufen. Diese Temperatur nehmen wir zu 550° an. Schicken wir nunmehr eine andere bekannte Energie durch das Platin, so gelangen wir vermittels der Proportion $E_1 : E_2 = T_1^4 : T_2^4$ zu der dazu gehörigen Temperatur, unter der Annahme, dass die ausgesandte Strahlung schwarz ist. Diese Temperatur ist in den folgenden Tabellen angegeben worden. Die Temperatur des Platins selbst liegt nach Holborn noch etwas höher.

Bei der Ausführung der Versuche wurde folgende schematische Arbeitsweise eingehalten: 1. Reinigung der Gefässe durch Ausdämpfen mit Wasserdampf; 2. Trocknen der Gefässe; 3. Anschmelzen der Apparatur an die Vakuumpumpen; 4. Anschmelzen der Vorratsgefässe mit den Substanzen; 5. Evakuieren; 6. Entgasung der Apparatur durch Anheizen mit elektrischem Ofen auf 400°, abgesehen von den Vorratsgefässen; 7. währenddessen Vordestillation der Substanzen in den Vorratsgefässen, Ausglühen des später zu erhitzenden Platins; 8. Abkühlung der Apparatur und Einfüllen der flüssigen Luft, resp. Unterschieben der Dewargefässe mit der flüssigen Luft; 9. Anstellen der Heizungen für die Zuleitungen; 10. Überschieben und Abdichten der Öfen für die Verdampfgefässe, resp. Unterschieben des Wasserbads für das Jod; 11. fortlaufendes Nachfüllen flüssiger Luft.

Vorversuche[1].

Es wurde Cadmium bei 440° (Dampfdruck 3·7 mm), Quecksilberjodid bei 200° (Dampfdruck 9·4 mm) und Schwefel bei 215° (Dampfdruck 4 mm) verdampft. Die Abbildung der Blende durch die Atom- und Molekülstrahlen, die beim Festhalten des Strahls auf der gekühlten Wand entsteht, ist beim Cadmium sehr scharf. Es findet sich an Streuung nur ein schmaler Saum von 1 bis 2 mm Breite; für die anderen Substanzen ist die Streuung grösser. Das folgt ohne weiteres aus der Grösse der Molekeln und der angewandten grösseren Dichte der Strahlen. Beide Erscheinungen wirken in gleicher Weise verzögernd auf die Entfaltung des Gases beim Heraustreten aus den Zuleitungsrohren. Infolgedessen finden noch Zusammenstösse im Ausblendegefäss statt. Für unsere Versuche ist diese Streuung ohne

[1] Vgl. Tafel I.

Bedeutung, da sie ja bei gleichen Verhältnissen eine konstante Grösse ist. Auf den beigegebenen Bildern kann man einen Kern[1]) und einen Hof unterscheiden. Der Kern hat dabei die Dicke von einigen μ. Die scharfen Grenzen bilden sich erst nachträglich im Laufe eines Tages heraus. Sie sind offenbar die Folge von Umwandlungen in die stabilen, nötigenfalls auch erst kristallisierten Formen[2]).

Hauptversuche.

Auf S. 390 wurde bereits der Grundgedanke dieser Versuche entwickelt. Nachdem nunmehr die Einzelheiten, die den Strahl betreffen, mitgeteilt worden sind, muss jetzt noch auf die analytische Methode eingegangen werden, mit der der Zerfall festgestellt werden soll. Es wird dazu angenommen, dass beim Zerfall die Atome der Molekel auseinander fliegen, nur der gemeinsame Schwerpunkt setzt seine Bewegung gleichförmig fort. Die beiden einzelnen Atome scheiden damit aus dem Strahl aus, wenigstens aus dem mittleren Teil. Infolgedessen ist nach Verlauf bestimmter Zeit weniger Substanz auf dem Blendenbild vorhanden, als es normalerweise der Fall sein müsste. Wir brauchen also eine Methode der Mengenbestimmung des auf dem

---

[1]) Diese Bezeichnung empfiehlt sich im Hinblick auf analoge Erscheinungen bei anderen Korpuskularstrahlen, vgl. Lenard, Quantitatives über Kathodenstrahlen.

[2]) Es erscheint bemerkenswert, dass, wie sich bei späteren Versuchen mit Selen, Jod und auch Cadmium ergab, von bestimmten Schichtdicken an die Kristallbildung bereits bei der Temperatur der flüssigen Luft sichtbar wird. So wird der ursprüngliche Metallspiegel in der Aufsicht trüb — nach der Auftreffseite hin, und beim Jod und Selen bilden sich ganz grobe Kristalle. Man geht wohl nicht fehl, wenn man für die Metalle wenigstens annimmt, dass die Kristallbildung sofort einsetzt, sich aber der Beobachtung entzieht. Beim Selen scheint das nicht der Fall zu sein, denn man sieht bei diesem an der Grenze nach der Streuung zu im Ausblendegefäss ein ruckartiges Wachsen mit blossem Auge (Apparat Fig. 6, S. 411). Auch bei einigen Versuchen mit Antimon konnte bei 0° eine Umwandlung ganz plötzlicher Art an einem schwarzen Produkt wahrgenommen werden, dass dabei in einen Metallspiegel überging. Der Schwefel verhält sich demgegenüber anders. Er bleibt auch bei grosser Schichtdicke glasklar. Erst allmählich zeigt sich das auf der Abbildung festgehaltene Kristallisationsphönomen des im Ausblenderaum festgehaltenen Schwefels (Tafel I). Dabei scheint auch hier die Schichtdicke eine wesentliche Rolle zu spielen. Das erkennt man auch an dem Übergang des gelben in das rote Quecksilberjodid. Dabei geht die Umwandlung im Kern von einem Punkt etwas seitlich der Mitte aus, um sich allmählich zu verbreitern. Dies geht aber nicht gleichmässig vor sich, sondern es entstehen zunächst rote Gebilde, wie wir sie etwa in den Stromlinien bei Flüssigkeitswirbeln beobachten. Auf der HgJ_2-Abbildung der Tafel I erkennt man mehrere verschieden breite Zonen des Hofes. Das scheint eine Folge der Beschaffenheit der Blende zu sein. Jedenfalls wandert die Erscheinung beim Drehen des Apparats mit.

Blendenbilde vorhandenen Jods. Die gewöhnlichen Hilfsmittel der Analyse müssen hier versagen. Es war deshalb eine Mengenbestimmung mit Hilfe der Farben dünner Blättchen zu versuchen[1]. Dieser Weg hat sich auch als gangbar erwiesen. Beim erstmaligen Durchlaufen des Spektrums sind die Farben, wie sie bei der hier vorliegenden Versuchsanordnung beobachtet werden, sehr schön leuchtend. Bei mehrfacher Wiederholung sind die Farbtöne viel unreiner und ihre Charakterisierung wird schwieriger. So konnte nur im Bereich der Farben erster Ordnung nach einem gut einstellbaren, möglichst schmalen Farbumschlagsintervall gesucht werden. Alle gewünschten Bedingungen erfüllte der Umschlag grau in grün. Er lässt sich am ehesten mit jenem Umschlag vergleichen, den man nach R. Luther[2]) erhält, wenn man beim Titrieren in der Azidimetrie zu Methylorange Indigo zusetzt. Eingestellt wird dann auf das erste Grün im grauen Feld. Es zeigte sich nun, dass bei einer Verdampfungstemperatur des Jods von etwa 18° diese Schichtdicke in 65 Minuten erreicht wurde. Erst beim Verdampfen bei etwa 29° wurde die „Anfärbezeit" auf etwas über 15 Minuten herabgesetzt. Diese Temperatur von 29·3° wurde für alle weiteren Versuche beibehalten. Wenn in den nachfolgenden Tabellen ausser dem soeben geschilderten Farbton noch weitere angegeben sind, so bedeutet dies nur eine allgemeine Charakterisierung, um ein ungefähres Bild vom Gesamtverlauf geben zu können, womit eine gewisse Stützung der Einzelangabe erfolgen soll. Die Angaben über die Zeiten sind auf 15 Sekunden abgerundet worden. Beobachtet wurde alle 7·5 Sekunden. Die Beobachtung bei den Versuchen mit den höchsten Temperaturen wird durch Glühen des Platinzylinders etwas gestört; es musste deshalb bei den letzten entscheidenden Beobachtungen der elektrische Heizstrom für den Platinzylinder für einen Augenblick unterbrochen werden. Das erste deutliche Glühen des äusseren Teils des Platinzylinders wurde bei einer Heizung mit 55 Volt und 1 Amp. beobachtet. Die Temperatur des Zuleitungsrohrs betrug 400°. So ergibt sich die Tabelle 1.

Man ersieht aus der Zusammenstellung, dass ein starker Einfluss vorliegt, aber er ist nicht reproduzierbar und offenbar nur eine Folge der Streuung durch die vom Platin abgegebenen Gase. Infolge der guten Wirksamkeit der Pumpen wird dieser Einfluss nach dem Abstellen der Heizung alsbald weitgehend wieder aufgehoben. Bei Wiederholung der Versuche ergab sich Tabelle 2.

[1]) Vgl. G. Tammann, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **135**, 127 (1924).
[2]) Chem.-Ztg. 1907, S. 1172.

Tabelle 1.

Heizung und Temperatur des *Pt*-Zylinders	Zeit in Minuten nach Beginn der Kondensation des Strahls	Farbton
Ohne Heizung	1—2	hellblauer Hauch
	6	schwach rosa
	12	rot
	13	violett beginnt
	15·30	grün beginnt
	16	grün breit
	31·30	zweites Grün, unscharf
100 Volt, 1·45 Amp. = 775° . . .	21	abgebrochen, unscharf
Ohne Heizung	16	grün
100 Volt, 1·45 Amp. = 775° . . .	13	rot
	16	violett
	17·30	grün
Wiederholung	17·30	grün
130 Volt, 1·7 Amp. = 900°. . . .	22	schwach rosa

Tabelle 2.

Heizung und Temperatur des *Pt*-Zylinders	Zeit in Minuten nach Beginn der Kondensation des Strahls	Farbton
130 Volt, 1·7 Amp. = 900°. . . .	21	rosa
	30	grün, sehr verwaschen
Wiederholung	24	grün
"	23	"
"	22	"
Ohne Heizung	17·15	"

Man sieht daraus erneut, welchen starken Einfluss das Glühen des Platins hat. Der Einfluss nimmt allmählich ab, wenn auch nach 100 Minuten immer noch eine beträchtliche Verschlechterung zu konstatieren ist. Das Platin saugt offensichtlich immer wieder beim Erkalten Gas auf, um es beim erneuten Erhitzen wieder abzugeben.

Infolge eines missglückten Versuchs schieden 4 von den 16 Schlingen des Platinstreifens aus, sie kamen in gegenseitige Berührung und blieben aneinander haften, übrigens in gleichmässiger Verteilung über den ganzen Zylinder. Erstes Glühen beobachtete man nunmehr bereits bei 40 Volt und 0·7 Amp. Vor dem folgenden Versuch wurde der *Pt*-Zylinder während des Anheizens der Apparatur bei 70 Volt und 1·3 Amp. geglüht.

Tabelle 3.

Heizung und Temperatur des *Pt*-Zylinders	Zeit in Minuten nach Beginn der Kondensation des Strahls	Farbton
130 Volt, 1·6 Amp. = 1100° . . .	30	violett
	35	verwaschenes Grün
Wiederholung	19	rosa
	24	grün
Ohne Heizung	19·30	„
Wiederholung	19·45	„
70 Volt, 1·3 Amp. = 830°	19·45	„
	20	breites Grün
Wiederholung	19·30	grün
Ohne Heizung	19·30	„
130 Volt, 1·6 Amp. = 1100° . . .	25	„
Wiederholung	23	„

Wie man erkennt, ist der Einfluss des Anheizens des *Pt*-Zylinders während des Versuchs zurückgegangen und ganz verschwunden bei der geringen Heizung, mit 70 Volt und 1·3 Amp., die auch vorher zum Ausglühen verwendet wurde. Dass der Normalwert überhaupt etwas höher liegt, als eigentlich zu erwarten wäre, ist auf eine kleine Versuchsstörung zurückzuführen. Es musste nunmehr festgestellt werden, ob durch eine dreistündige Vorerhitzung bei der höchstmöglichen Temperatur der Normalwert auch beim Versuch selbst erhalten bleiben würde. Tabelle 4 zeigt das Ergebnis.

Tabelle 4.

Heizung und Temperatur des *Pt*-Zylinders	Zeit in Minuten nach Beginn der Kondensation des Strahls	Farbton
Ohne Heizung	6	rosa
	13	violett
	15·15	grün
130 Volt, 1·55 Amp. = 1075° . . .	15·45	„
	16·15	breites Grün
Ohne Heizung	15·45	grün
	16·45	breites Grün
130 Volt, 1·55 Amp. = 1075° . . .	16	grün
	16·30	breites Grün

Der grosse bisher beobachtete Einfluss ist verschwunden, nur noch ein kleiner Rest ist geblieben. Aber dieser kann mit dem hier

gesuchten Vorgang nichts zu tun haben, da er auch nach Abstellen der Heizung für den Platinzylinder bestehen bleibt. Offensichtlich wird eine Verschlechterung des Vakuums durch die Pumpen nicht sofort wieder aufgehoben. Dies ist insofern nicht bedeutungslos, weil andernfalls ein Effekt hätte vorgetäuscht werden können, der gar nicht existiert.

Ergebnis: Es zeigt sich also, dass eine Beeinflussung von der Grössenordnung von 1% nicht stattgefunden hat. Dass Strahlungsenergie aufgenommen wurde, dürfen wir und müssen wir annehmen. Tatsächlich überschreitet die Gesamtstrahlung, die in der Zeit, in der die Molekel durch den Zylinder fliegt, die Molekel passiert, die für den Zerfall nötige Energie weit. Der für den Zerfall einer Molekel benötigte Betrag ist $2{\cdot}4 \cdot 10^{-12}$ Erg. Wie die Rechnung zeigt, ist die durch die Molekel hindurchgegangene Gesamtenergie etwa 7 mal so gross. Nur ein kleiner Bruchteil der Gesamtenergie liegt jedoch bei einer Temperatur von 1300° abs. als kurzwelligere Strahlung als 1 μ vor. Fassen wir nur diejenige Strahlung als für uns nutzbar ins Auge, die jenseits $0{\cdot}8 \cdot 10^{-4}$ liegt, so können wir mit Benutzung der Wienschen Strahlungsformel diesen Bruchteil berechnen. Man findet so, dass nur etwa $^1/_{200}$ der benötigten Energie durch die Strahlung aufgenommen worden sein kann. Es könnte also günstigsten Falls $^1/_2$% der Molekeln zerfallen sein. Das liegt zwar in der Fehlergrenze, müsste sich aber durch systematische Abweichung geltend gemacht haben. Darnach scheint es also, als ob die aufgenommene Energie nicht in Rotationsenergie innerhalb der Molekel hat transformiert werden können. Denn wir nehmen an, dass beim Überschreiten eines Schwellenwertes in der Rotationsenergie ein Zerfall eintreten muss. Es wäre danach unmöglich, die Rotation einer Molekel unmechanisch zu beeinflussen, wie es unmöglich ist, die fortschreitende Bewegung zu beeinflussen[1]). Doch ist auf Grund dieser Versuche eine endgültige Entscheidung darüber noch nicht möglich, weil wir nicht einwandfrei wissen, ob die in Frage stehende Energie wirklich aufgenommen worden ist. Vielmehr erscheint eine Erweiterung der Versuche unter Benutzung höher temperierter Zylinder — etwa aus Wolfram — wünschenswert.

Rechnet man damit, dass die volle Energieaufnahme nicht stattgefunden hat, so gestaltet sich die Bewertung der Ergebnisse anders. Auch in diesem Falle hätte ein Zerfall erwartet werden können, wenn

[1]) Abgesehen von den Einflüssen, auf die Einstein hinwies. Physik. Zeitschr. **18**, 127 (1917).

wir gewissen Analogieschlüssen zu dem Verhalten radioaktiver Atome Bedeutung beimessen und die Entnahme der Zerfallsenergie aus der Molekel selbst — in gewissen kritischen Stadien — als möglich erachten. Es zeigt sich jedoch, dass diese Annahme nicht zutreffend sein kann.

Der Zweierstoss.

Eine experimentelle Untersuchung eines Zweierstosses mit bestimmt gerichteten Atomen und Molekeln — also gewissermassen des Einzelprozesses — existiert noch nicht. Ihre besondere Wichtigkeit ergibt sich aus dem bereits eingehend gestreiften Hinweis auf die katalytischen Einflüsse der verschiedenen Art. Bei Kenntnis des reinen Zweierstosses ist es möglich, diese Wirkungen schärfer von anderen abzutrennen. Wir können auch die Molekeln in bestimmter Richtung aufeinander wirken lassen und dabei bis zu einem gewissen Grade ihren physikalischen Zustand nach Belieben variieren. Ferner ist es möglich, Zusammenstösse zu untersuchen, die sonst überhaupt nicht fassbar sind.

Es sei hier bereits hinzugefügt, dass auch die Vorgänge an der Wand mit einer ähnlichen Methodik näher erforscht werden können. Doch soll das einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben. Falls sich dies realisieren lassen sollte, so wäre damit auch der zweite Teil der Vorgänge einer gesonderten Untersuchung zugänglich, die zusammen bei jedem Vorgange das Gesamtbild ergeben und deren Einzelwirkungen bisher nur indirekt erschlossen werden können.

Für den Erfolg oder Misserfolg des Einzelprozesses beim Zweierstoss spielen offenbar Hemmungen, die durch die energetischen Umstände zustande kommen — sowohl, was den erfolgreichen Anstoss, als auch was die Wegschaffung der Energie während des Stosses betrifft — eine entscheidende Rolle, die es näher zu erforschen galt.

Fassen wir die folgenden Reaktionen ins Auge:

1. $A + A = A_2$, 2. $B + A_2 = BA_2$, 3. $B + C_n = BC + C_{n-1}$.

Von allen dreien sei bekannt, dass sie mit positiver Wärmetönung von links nach rechts verlaufen. Was nun den eigentlichen Anstoss zur Reaktion anlangt, so sind alle drei einigermassen gleichgestellt. Es bedarf offenbar eines bestimmten Energieschwellenwerts, um die Reaktion überhaupt erst möglich zu machen. Dieser Wert wird relativ hoch sein[1]), vermutlich von derselben Grössenordnung wie im

[1]) A. Eucken, Grundriss, S. 335.

Falle des umgekehrten — endothermen — Vorgangs, wo er durch den benötigten, in diesem Falle rotatorischen Energiebetrag nach unten hin begrenzt und der Grössenordnung nach bestimmt sein wird: es liegt also insgesamt ein Verhalten vor, wie es auch für die photochemischen Vorgänge gilt[1]).

Besondere Schwierigkeiten bestehen hinsichtlich der Unterbringung der Wärmetönung und des Anstossenergiebetrags auf die verschiedenen Freiheitsgrade der neu entstehenden Molekeln. Diese Schwierigkeiten sind vor allem in den beiden ersten Beispielen vorhanden. Bei ihnen würde bei einer wirklich eintretenden Bildung einer Verbindung eine sehr energiereiche Molekel entstehen müssen, die aber nach statistischer Auffassung sehr unwahrscheinlich ist. Eine Vereinigung dürfte darnach ein sehr seltenes Ereignis sein. Es existiert ja nur die Möglichkeit der Unterbringung der frei werdenden Energie in Form von Schwingungs- und Rotationsenergie. Das hat Bodenstein[2]) am Beispiel des Broms neuerdings zeigen können. Die zweite der obigen Reaktionen ist insofern noch ungünstiger, als dabei zunächst beim Stoss eine auch bezüglich der Rotationsenergie noch besonders energiereiche Molekel vorliegen kann — die rotatorische Bewegung ist ja unabhängig von der translatorischen — und so eine Vereinigung noch unwahrscheinlicher wird. Eine Verwandlung frei werdender Energie ist jedoch im dritten Falle in kinetische Energie möglich, wenn dabei zwei Zerfallprodukte entstehen, die sich voneinander fortbewegen. Diese Reaktion ist also die besonders begünstigte. Für sie ist eine analoge Energieabgabe möglich, wie in den beiden ersten Beispielen beim Dreierstoss. Das zufällig anwesende fremde Atom ersetzt dann eines der Spaltstücke. Diese Ansicht hat bereits Herzfeld[3]) vertreten. Von besonderer Bedeutung ist dieser Gesichtspunkt für die Deutung mancher Katalysen[4]). So können lockere Verbindungen — etwa Doppelmolekeln (auf diese Weise gewinnen auch die energiearmen Atome und Molekel der Gase eine beträchtliche Bedeutung) oder Hydrate — aus dem völlig elastischen Stoss einen unelastischen erfolgreichen machen[5]). Das gilt in gleicher Weise von den Wänden der Reaktionsgefässe. Ausser

---

[1]) v. Hevesy und F. Paneth, Lehrbuch der Radioaktivität, S. 183.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **30**, 416 (1924).

[3]) Zeitschr. f. Physik **8**, 132 (1922).

[4]) Vgl. dazu J. J. Thomson (loc. cit.).

[5]) Dies bildete seinerzeit den Ausgangspunkt für die Untersuchung. Da an die in Frage kommenden Moleküle experimentell nicht heranzukommen war, mussten verschieden grosse Moleküle verwendet werden, wie es weiter unten geschildert ist.

an diese mechanische Energieabfuhr könnte noch an eine solche durch Strahlung gedacht werden. Damit ist nicht die als Chemilumineszenz[1] bekannte Erscheinung gemeint, denn diese bezieht sich ebenfalls auf die Energieabfuhr infolge von Dreierstössen, sondern eine Strahlungsabgabe der gebildeten Molekeln selbst. Nach den Überlegungen von Born und Franck[2]) darf jedoch diese Möglichkeit ausser Betracht bleiben. Ich habe auch niemals eine Leuchterscheinung beobachten können, obgleich ich darnach gesucht habe.

Eigene Versuche.

Diese Versuche sollen die Frage beantworten: Wieviel Zusammenstösse sind bei den folgenden Vorgängen unter genau festgelegten Bedingungen erfolgreich:

1. $Cd + K$; 2. $Cd + J_2$; 3. $Cd + As_4$; 4. $Cd + Se_6$; 5. $Cd + S_8$.

Dem gleichbleibenden Cadmium stehen eine Reihe immer grösserer Molekeln gegenüber. Wir können also hoffen, an Hand dieser Beispiele zu einer experimentellen Entscheidung der Frage zu gelangen: inwieweit spielt für den Erfolg des Stossvorgangs die Zahl der Atome, aus denen sich eine stossende Molekel zusammensetzt, eine Rolle? Bezüglich der chemischen Einzelheiten muss auf später verwiesen werden. Im einzelnen ist die Auswahl natürlich experimentell begründet. Eine Verdampfung grösserer Mengen hochsiedender Substanzen ist sehr schwierig. Einmal ist die Widerstandsfähigkeit des Quarzes nicht allzu gross. Dann sind ferner Öfen in der hier notwendigen Art schwer auf gleichmässige Temperatur zu bringen. Besonders aber infolge der Schwierigkeiten, die eine Verbindung des Quarzes mit dem Glase der übrigen Apparatur mit sich bringt, wurde auf Substanzen verzichtet, die nur in Quarzgefässen zu verdampfen sind. Die Reaktionen 1 und 3 mussten leider ausgeschieden werden. Trotz mehrfacher Vordestillation gelang es beim Kalium nicht, einen Strahl mit geringer Streuung zu erzielen. Es ist ja schon lange bekannt, dass die Alkalimetalle sehr schwierig gasfrei zu bekommen

---

[1]) F. Haber und Zisch, Zeitschr. f. Physik **9**, 302 (1922); R. Wegscheider, Rec. Trav. Chem. d. Pays-Bas **42**, 585 (1923).

[2]) Ann. d. Physik 1925 (Paschenheft). Die Herren Autoren waren so entgegenkommend, mir gelegentlich einer Anfrage nach Abschluss dieser Arbeit einen Einblick in die Korrekturbogen ihrer Arbeit — sowie auch später in das Manuskript einer zweiten Arbeit (Zeitschr. f. Physik **31**, 411) zu gewähren, so dass es mir möglich war, den oben gekennzeichneten Gesichtspunkt noch zu berücksichtigen. Ich möchte ihnen dafür auch an dieser Stelle besonders danken.

sind. Beim Arsen findet unmittelbar nach dem Versuch starkes Abbröckeln der gebildeten Schichten statt, so dass nur eine flüchtige Beobachtung möglich ist. Genaue Feststellungen sind dabei nicht zu machen, und gerade darauf kommt es an.

Versuchsmethoden.

Es wurden zwei Methoden angewandt. Die erste besteht darin, dass in einer geeigneten Apparatur (Fig. 5) die verschiedenen Strahlen gekreuzt werden und zwar unter einem Winkel, der es gestattet, die Strahlen im Strahlraum an verschiedenen Stellen der Glaswand (*a* und *b*) aufzufangen und dazwischen liegende, verhältnismässig breite Stück *c* nach dem Versuch zu untersuchen. Dorthin müssen nämlich im Falle des Vorgangs $Cd + J_2$ die Reaktionsprodukte CdJ_2 geworfen werden. Während des Versuchs wird die ganze Apparatur bis etwa in die Höhe der Enden der Zuführungsrohre in flüssige Luft getaucht, um die Reflexion der Substanz an den Wänden zu vermeiden. Da es Dewargefässe beliebiger Grösse nicht gibt, musste die Apparatur dicht zusammengedrängt werden. Dadurch werden die Ausblendegefässe ungünstig klein, was aber mit in Kauf genommen werden muss, da sich bei einer Apparatur, bei der dieser Nachteil vermieden ist und die eine Kombination aus zwei solchen Teilen, wie sie vorher beim Jod allein verwendet wurde (Fig. 1), dargestellt, zu geringe Stosszahlen ergeben würden. Die Lage des Reaktionsproduktes an der oben bezeichneten Stelle — etwa in der Form einer Ellipse — ergibt sich aus dem Satz vom Impuls, den wir hier als gültig annehmen. Darnach setzt der gemeinsame Schwerpunkt des Systems nach dem Stoss — hier also nach der Vereinigung — seine gleichförmige geradlinige Bewegung fort. Es wäre für alle Fälle am günstigsten gewesen, wenn die Heizungen der Zuleitungen so hätten für jede Substanz eingestellt werden können, dass sich ein Wert für die kinetischen Energien ergeben hätte, aus dem gleiche Impulse für die Atome und Molekeln der sich kreuzenden Strahlen hervorgegangen wären. Das hat sich aber nicht möglich machen lassen. Was sich experimentell erreichen liess, war ein gleich starkes Anheizen der Zuleitungen. Ob die Gase dann beim Passieren der Heizung auf

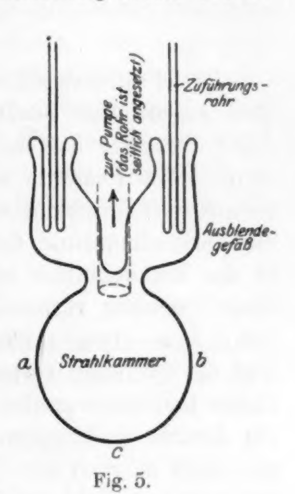


Fig. 5.

dem 12 cm langen Weg die geforderte Temperatur wirklich vollständig annehmen, mag vielleicht fraglich erscheinen, ist aber belanglos und würde nur die Verschiebung der Ellipse nach der Auftreffseite des Cadmiums hin zur Folge haben. Nur nach einem solchen Reaktionsprodukt wird zunächst gesucht werden.

Für die praktische Anwendung hier macht der Unterschied zwischen gleichem Impuls und gleicher kinetischer Energie nicht sehr viel aus. Im Falle des Cadmiums und des Jods und damit auch des Schwefels bekommen wir nur eine kleinere Verschiebung nach der Auftreffseite der letzteren. Beim Selen wird die Abweichung etwas grösser.

Die erste Methode.

Es ist selbstverständlich, dass beim Kreuzen zweier Strahlen auch eine gegenseitige Beeinflussung der Bahnen eintreten muss, die zu einer Streuung der auf die Glaswand fallenden Partikel führt, auch wenn keine Reaktion eintritt. Diese Streuung muss über das ganze Gebiet hinwegreichen und bei solchen zentralen Stössen, bei denen die Verbindungslinie der Schwerpunkte horizontal liegt, geht sie bis in die Blendenbilder hinein. Tritt teilweise Reaktion ein, so wird diese Streuung vermindert zugunsten einer Anhäufung in der Mitte bei c, bzw. etwas seitlich davon, wenn man annimmt, dass auch der Teil der Streuung vermindert wird, der am weitesten abgelenkt wird. Dieses Ineinandergreifen der Streuungs- und Reaktionsprodukte könnte die Ansicht aufkommen lassen, dass eine einwandfreie Beobachtung gar nicht möglich sei. Bei geringer Reaktion ist das gewiss der Fall. Bei grösserer Zahl der Reaktionsprodukte jedoch nicht. Dann dürfen wir eine Überlagerung dieser Produkte über die der Streuung erwarten. Werden durch diese im Gebiet c Schichtdicken erzeugt, die die Farben dünner Blättchen erkennen lassen, dann dürfen wir im Mittelgebiet c eine deutliche Verschiebung des entstehenden Systems von Streifen mit den Farben dünner Blättchen erwarten. Aus der Veränderung dieser Farben liesse sich dann auch die Grössenordnung der Menge des Reaktionsproduktes schätzen.

Nunmehr sei zur Berechnung der Stosszahlen übergegangen. Wir machen dazu den folgenden elementaren Ansatz. Die Zahl der Teilchen pro ccm der einen Art sei N, von der anderen mögen N' die Stosszone in bestimmter Zeit passieren. Die ersteren wollen wir zunächst als stillstehend und als geometrische Punkte betrachten, während die anderen mit einer gleich grossen mittleren Geschwindigkeit c'

sich vorwärts bewegen und einen Radius s haben mögen, der gleich der Summe der beiden Radien der Atome der beiden Strahlen sein soll. Die Strahlen sollen sich unter dem Winkel φ kreuzen, und die in Betracht kommende Kreuzungsstrecke sei a cm lang. Jedes Teilchen N' passiert die Kreuzungszone in einem Volumelement von der Grösse $s^2\pi \cdot a$. Mithin sind darin $Ns^2\pi a$ Teilchen der ersten Art enthalten. Diese Zahl stellt die Stosswahrscheinlichkeit für ein Teilchen N' beim Passieren der Kreuzungszone dar. Schicken wir durch diese Zone N' Teilchen, so wird die Stosszahl insgesamt $N' \cdot N \cdot s^2\pi a$ betragen, falls die Stosszahlen gering bleiben und dadurch keine beträchtliche Störung der Bewegung eintritt. Die vorgegebene Geschwindigkeit der Teilchen N kommt bei der bisherigen Rechnung nur in der Konzentrationsangabe (N) zum Ausdruck. Das hing damit zusammen, dass wir bisher die Atome N als stillstehend betrachteten. Von dieser Annahme machen wir uns jetzt frei. Rechnerisch kommt das auf eine Korrektur der Grösse a hinaus. Wir haben zu diesem Zwecke einfach die Relativbewegung einzusetzen und finden für den Ausdruck, durch den a zu ersetzen ist, wenn die Geschwindigkeit der N-Atome gleich c ist:

$$a \cdot \frac{\sqrt{c^2 + c'^2 - 2cc' \cos\varphi}}{c'}.$$

Insgesamt ergibt sich so die Wahrscheinlichkeit zum Zusammenstoss für ein einzelnes Teilchen N' und weiterhin die Stosszahl Z in einer bestimmten Zeit zu:

$$W = Ns^2 \cdot \pi a \frac{\sqrt{c^2 + c'^2 - 2cc' \cos\varphi}}{c'}$$

$$Z = NN's^2\pi a \frac{\sqrt{c^2 + c'^2 - 2cc' \cos\varphi}}{c'}.$$

Die wirklich gestossene Menge ist dann natürlich doppelt so gross. Es soll jetzt ein Demonstrationsbeispiel mitgeteilt werden. Später werden dann immer nur die verwendeten Zahlenwerte und die Resultate angegeben werden. In der ersten verwendeten Apparatur konnte man nach der Dimensionierung erwarten, dass etwa nur 1% der verdampften Substanz zur eigentlichen Kreuzung kommen würde, die Hauptmasse musste sich in den Ausblendegefässen kondensieren. Experimente zeigten, dass das wirklich der Fall war, woraus auf eine recht gleichmässige Zerstreuung der aus den Zuleitungsrohren herausfliegenden Atome nach allen Seiten geschlossen werden kann. Für die folgende Rechnung ist das Stossgebiet als gleichförmig von 1 ccm Inhalt angenommen worden;

der Kreuzungswinkel ist nahezu 90° und wird auch so angesetzt werden. Die einzelnen der Rechnung zugrunde gelegten Daten sind: 1. In 2 Stunden sind von jeder Seite durch den Querschnitt von 1 qcm 120 mg *Cd* hindurchgeflogen. 2. Atomgewicht des *Cd*: 112; Atomdurchmesser: $2{\cdot}86 \cdot 10^{-8}$ cm[1]). 3. a) Mittlere Geschwindigkeit des *Cd*-Atoms bei 460°: 372 m/sec; b) mittlere Relativgeschwindigkeit: $372 \cdot \sqrt{2}$ m/sec. 4. $a = 1$ cm, $a\sqrt{2} = 1{\cdot}41$ cm. 5. $N = \frac{0{\cdot}12 \cdot 6{\cdot}2 \cdot 10^{23}}{112 \cdot 3{\cdot}6 \cdot 3{\cdot}7 \cdot 2 \cdot 10^{7}} = 2{\cdot}5 \cdot 10^{12}$. Daraus ergibt sich $W = 9 \cdot 10^{-3}$ oder die gesamte gestossene Menge zu 2·16 mg *Cd*.

Über die Zerstreuung dieser Substanz orientieren wir uns auf die folgende Weise. Der Teil der Oberfläche der kugelförmig gedachten Atome, auf der überhaupt nur Stösse erfolgen können, ist gegeben durch die Richtung der Relativbewegung. Bei der sehr grossen Anzahl der Stösse können wir sie uns gleichmässig auf den ganzen Querschnitt der Molekel bewirkt denken. Daraus folgt sofort, dass die Stossdichte auf der Oberfläche der Halbkugeln nicht gleich gross ist. Wir bekommen vielmehr eine starke Verminderung nach dem Äquator zu. Um einen Überblick zu erhalten, denken wir uns auf der Oberfläche der Halbkugel konzentrische Ringe gelegt und zwar so, dass auf die dazwischen liegenden Zonen gleichviel Atome auftreffen. Die beispielsweise 10 Zonen, auf die also je $^1/_{10}$ der Stösse erfolgt, umfassen dann die unten wiedergegebenen Oberflächen — in Prozenten der Gesamtoberfläche. Zur Orientierung über die Lage der Zonen sind die Winkel mit angeführt, die der Radius, nach je einem Punkte der Ringe gezogen, mit der Querschnittfläche einschliesst.

	31·6	13·2	10·0	8·4	7·5	6·8	6·2	5·8	5·5	5·0%
0	18	26·5	33	39	45	51	57	63·5	72	90°

Man ersieht daraus, dass die Dichte mit zunehmendem Winkel stark ansteigt. Wir werden gegen Ende der nachfolgenden Überlegungen darauf zurückkommen.

Wollen wir einen Überblick über die Flugrichtungen nach dem Stoss erlangen, so müssen wir die Gleichungen, die die Beziehungen zwischen den Koordinaten vor und nach dem Stoss wiedergeben, bei Berücksichtigung unserer speziellen Anordnung hinschreiben. Wir nehmen die Flugrichtung der Atome, die von rechts oben nach links unten fliegen, zur u-Richtung; dann ist die Richtung der senkrecht dazu fliegenden anderen Atome die v-Richtung und auf beiden steht

[1]) Eucken, Grundriss, S. 344.

senkrecht die w-Richtung. Die Richtungskosinusse der Zentrilinie drücken wir durch Polarkoordination aus. φ bezieht sich auf die uv-Ebene und ist der Winkel zwischen der Projektion der Zentrilinie auf die uv-Ebene und der u-Achse. ϑ ist der Winkel zwischen der Zentrilinie und ihrer Projektion auf die uv-Ebene und wird von der uv-Ebene aus gerechnet. Dann ergibt sich für die Richtungskosinusse:

$$l = \cos\vartheta \cos\varphi; \quad m = \cos\vartheta \sin\varphi; \quad n = \cos(90 - \vartheta).$$

Für die gesuchten Koordinaten nach dem Stoss ergibt sich weiterhin, wenn die Geschwindigkeiten vorm Stoss für beide gleich c sind (dabei bezieht sich uvw auf die Atome der ursprünglichen u-Richtung, $u'v'w'$ auf die der v-Richtung):

$$u = c - l^2 \cdot c + lm \cdot c \qquad u' = + l^2 \cdot c - lm \cdot c$$

$$v = - lm \cdot c + m^2 \cdot c \qquad v' = c + lm \cdot c - m^2 \cdot c$$

$$w = - ln \cdot c + mn \cdot c \qquad w' = ln \cdot c - mn \cdot c.$$

Aus diesen Gleichungen ist alles zu ersehen, was wir zur Lagencharakterisierung wissen müssen. Wir untersuchen jetzt die Abhängigkeit der Komponenten der Geschwindigkeit von bestimmten Richtungen der Zentrilinie beim Stoss. Wir gehen dabei so vor, dass wir uns erst einen Überblick verschaffen über die Verhältnisse beim geraden Stoss — also für den Fall $\vartheta = 0$. Für diesen ergeben sich die folgenden Gleichungen:

$$u = c\left(1 + \sqrt{2}\cos\varphi \sin\left(\varphi - \frac{\pi}{4}\right)\right) \qquad u' = - c\sqrt{2}\cos\varphi \sin\left(\varphi - \frac{\pi}{4}\right)$$

$$v = c\left(1 - \sqrt{2}\cos\varphi \sin\left(\varphi + \frac{\pi}{4}\right)\right) \qquad v' = c\sqrt{2}\cos\varphi \sin\left(\varphi + \frac{\pi}{4}\right).$$

Es ergeben sich daraus für den schmalen Streifen zentraler Stösse folgende Gesichtspunkte: Beim Winkel von 135° werden die Geschwindigkeiten ausgetauscht, bei 90 und 180° wird die gesamte Bewegungsenergie des einen Atoms auf das andere übertragen. Im Bereich von 45 bis 90° bzw. 180 bis 225° wird das Atom der v-Richtung bzw. der u-Richtung über einen rechten Winkel nach seitwärts zwischen die Richtung $-u$ und $+v$, bzw. $+u$ und $-v$ geworfen, die der u-Richtung bzw. der v-Richtung nach unten geworfen über einen Winkelbereich von 45°. Stösse zwischen 90 und 135° ergeben eine Streuung der u-Atome nach unten in die zweite Hälfte des Quadranten, die v-Atome werden seitlich zerstreut zwischen die $-v$- und die $+u$-Richtung, für die Stösse zwischen 135 und 180° gilt bei Vertauschung der Bezeichnungen genau dasselbe. Insgesamt wird also die Hälfte der gestossenen Substanz nach unten zwischen den Strahlen der nicht stossenden Teile weiterfliegen, die

andere Hälfte wird zerstreut über die beiden anderen seitlichen Quadranten, nur der obere Quadrant bleibt frei. Nur das erste Substanzprodukt ist für uns von Bedeutung und ist nunmehr hinsichtlich der seitlichen Streuung durch schiefe Stösse noch näher zu kennzeichnen.

Nach Einsatz der Werte für die Richtungskosinusse lauten unsere früher mitgeteilten allgemeinen Stossgleichungen folgendermassen:

$$u = c\left(1 + \sqrt{2}\cos^2\vartheta\cos\varphi\sin\left(\varphi - \frac{\pi}{4}\right)\right)$$

$$u' = c\left(-\sqrt{2}\cos^2\vartheta\cos\varphi\sin\left(\varphi - \frac{\pi}{4}\right)\right)$$

$$v = c\cdot\sqrt{2}\cos^2\vartheta\sin\varphi\sin\left(\varphi - \frac{\pi}{4}\right)$$

$$v' = c\left(1 - \sqrt{2}\cos^2\vartheta\sin\varphi\sin\left(\varphi - \frac{\pi}{4}\right)\right)$$

$$w = c\cdot\sqrt{2}\sin\vartheta\cos\vartheta\sin\left(\varphi - \frac{\pi}{4}\right)$$

$$w' = c\left(-\sqrt{2}\sin\vartheta\cos\vartheta\sin\left(\varphi - \frac{\pi}{4}\right)\right).$$

Wir wenden uns sofort der Diskussion des Ausdrucks für w zu. Es zeigt sich, dass dieser Wert ein Maximum hinsichtlich ϑ bei festgehaltenem φ bei 45° hat. Halten wir ϑ fest und variieren φ, so liegt das Maximum bei 135°. Werten wir nun einzelne besonders markante Fälle aus, so findet sich folgendes:

φ	$\vartheta = 0$			$\vartheta = 22^\circ\,30'$			$\vartheta = 45^\circ$			$\vartheta = 67^\circ\,30'$		
	u	v	w	u	v	w	u	v	w	u	v	w
67° 30′	1·21	0·5	0	1·17	0·42	0·19	1·10	0·25	0·27	1·03	0·07	0·19
90°	1	1	0	1	0·85	0·35	1	0·5	0·5	1	0·15	0·35
112° 30′	0·5	1·21	0	0·57	1·02	0·46	0·75	0·60	0·65	0·93	0·18	0·46
135°	0	1	0	0·15	0·85	0·49	0·5	0·5	0·71	0·85	0·15	0·49

Um aus diesen Zahlen einen wirklichen Überblick über die Art der Streuung des Stossproduktes zu bekommen, denken wir uns eine Ebene senkrecht zur Winkelhalbierenden der u- und v-Richtung unterhalb des Stossgebietes gelegt. Man kann dann zeichnerisch leicht ermitteln, wie eine beliebige Kurve auf der stossenden Kugel auf der neuen Fläche abgebildet wird. Wir gewinnen das Ergebnis, dass die Streuung sich über einen Kreis erstreckt, dessen Durchmesser die Verbindungslinie der Durchstosspunkte der u- und v-Richtung ist. Die Gleichmässigkeit der Streuung ergibt sich aus der Tatsache, dass Flächen

auf den stossenden Atomen mit gleicher Stosszahl in untereinander gleichgrosse Flächen in unserer Abbildung transformiert werden. Da wir aber unser Stossprodukt innerhalb einer Halbkugel auffangen, so ergibt sich eine Verschiedenheit in der Dichte des Streuprodukts. Diese muss vom unteren Ende c aus zunehmen nach aussen hin. Damit können wir die Stossbetrachtungen abschliessen.

Wir hatten oben gefunden, dass bei dem ersten Versuch etwa 2 mg Stossprodukt enstand. Wir können nunmehr auch beurteilen, warum es nicht möglich war, diese Mengen bei der Zerstreuung über die grosse Zwischenfläche mit blossem Auge zu erkennen. Es hätte offensichtlich der Anwendung anderer Hilfsmittel bedurft, diese Substanzverschiebung quantitativ zu erfassen. So wäre die Messung des elektrischen Widerstands bestimmter Abschnitte möglich gewesen. Für diesen Einzelfall wären wir dann weiter gekommen; aber für das eigentliche Problem der Kreuzung verschiedener Strahlen wäre damit nichts gewonnen gewesen. Es blieb nichts anderes übrig, als zur Konstruktion eines neuen Apparats zu schreiten, der eine grössere Stosszahl ergab. Es musste dabei eine grössere Ausnutzung der verdampften Substanz erreicht werden. Das ist einmal durch Verbreiterung der Stosszone möglich und weiterhin durch eine Annäherung dieser Stosszone an die Austrittsöffnungen der Zuleitungsrohre. So entstand der Apparat der Fig. 6. Bei ihm sind die vorher sehr kleinen Ausblendegefässe durch die obere Kugel ersetzt, wodurch Störungen durch Gasspuren herabgesetzt werden. Es findet dann natürlich Kreuzung und damit Zusammenstoss im ganzen oberen Teil statt. Doch wird durch das in der Mitte befindliche Rohr eine gegenseitige Überstreuung der Austrittsöffnungen der Zuleitungen verhindert. Für die Stossuntersuchung lässt sich nur das besonders bezeichnete Gebiet z verwerten. Ein Teil der in diesem Gebiet sich kreuzenden, in den bestimmten Richtungen fliegenden Atome und Molekeln setzt auch seine Bahn in der unteren Kugel als Strahl fort. An der Wand festgehalten, ergibt er dort einen elliptisch geformten Fleck. Die zwischen diesen beiden Flecken liegende Zone c interessiert uns wieder besonders wegen dort etwa zu erwartenden Reaktionsprodukts. Was die Verbesserung der Stosszahlen anlangt,

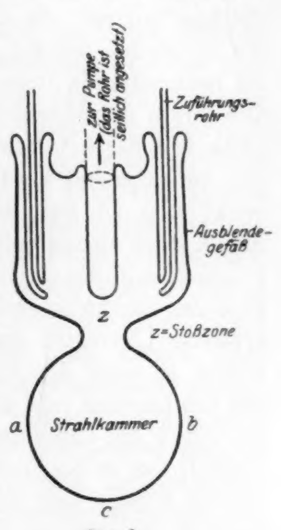


Fig. 6.

so ergibt sich bei analogen Verhältnissen wie bei dem ersten Versuch ein Stossprodukt von etwa 50 mg. Solche Mengen — zur Beobachtung gelangt sind die Hälfte — können sich auch der Beobachtung nicht entziehen und einige Versuche zeigten auch einwandfrei qualitativ die erwartete vermehrte Streuung[1]) und auch ihren besonderen Charakter. Nunmehr konnte zur Kreuzung verschiedener Strahlen übergegangen werden. Dabei bedarf die Art der Zerstreuung beim Übergang zu den Stössen zwischen Atomen und Molekeln einer besonderen Betrachtung. Denn hier tritt als neues Moment die Rotationsenergie beim Stoss mit ins Spiel, und wir müssen uns die Frage vorlegen, wie sich dieser Einfluss äussert. Da eine quantitative Auswertung im Folgenden sich als unmöglich erweist, so kann man die bei den folgenden Versuchen zu beobachtende Streuung dahin kurz charakterisieren, dass man sagt: Die durch den Hinzutritt der Rotationsenergie auftretende Streuung ist etwa von der Art, wie wir sie beobachten, wenn wir den Strahl durch ein entsprechend verdünntes Gas hindurchschicken würden, d. h. es wirkt sich so aus, als ob allseitige Stösse erfolgten, nur kommt hinzu, dass die so entstehende Streuung nach der einen Seite — der Flugrichtung des kreuzenden Strahls — hin dichter wird. Für die Deutung der kommenden Versuche ist es wichtig zu wissen, dass der typische Charakter der Streuung, der sich beim Stoss von Atomen ergibt, je nach der Rotationsgeschwindigkeit individuell verwischt in die Erscheinung tritt und eine noch weitergehende Zerstreuung erfolgt. Es wurde mit Cadmium und Jod begonnen. Das letztere gewährt den Vorteil, das es bei Fortnahme der flüssigen Luft sofort nach der „Falle“ für die flüssige Luft hinüberdestilliert. So ist es auf einfache Weise möglich, festzustellen, ob Cadmium beim Versuch nach der Jodseite in einem etwa zu erwartenden Betrag hinübergeflogen ist. Das ist sowohl infolge totaler Reflexion als auch infolge Reaktion möglich, wenn damit völlige Zerstreuung verbunden sein sollte — also der Impulssatz nicht für unelastische Stösse Geltung haben sollte. Eine Entscheidung hierüber ist hier nicht zu erbringen, denn wir müssen bei Wegnahme der flüssigen Luft sofort mit einer Reaktion der molekular vermischten Produkte rechnen.

---

[1]) Die obere Kugel bedeckt sich natürlich im Laufe der Versuche mit einer Schicht Substanz, die auf den Seiten, die den Austrittsöffnungen gegenüber liegen, nur reine Strahlsubstanz enthalten. Dazwischen liegt ein Gemenge aller möglichen Mischungen. Bemerkenswert erscheinen die Farben, die diese Schichten im Falle des $Cd + J_2$ besitzen. Es ergeben sich dabei die Übergänge: Nichts (Jod verdampft) . . . Weiss (CdJ) . . . Braun . . . Violett . . . Stahlblau . . . Metall.

Bei den Versuchen wurde das Jod bei einer Temperatur von 30, 35, 40 und 50° verdampft und zwar in den Zeiten 2, 2, $^3/_2$ und 1 Stunde. Für das Cadmium wurde 465° gewählt. Es verdampfen dann in einer Stunde an Cadmium 3·5 g, an Jod bei 30° 0·2 g und bei 50° 1·5 g. Infolgedessen steigt die Dichte des Jodstrahls bei diesen vier Versuchen ganz erheblich. Der Jodmoleküldurchmesser wird zu $3{\cdot}9 \cdot 10^{-8}$ cm[1]) angenommen, ihre Geschwindigkeit bei 460° beträgt 245 m/sec und die Relativgeschwindigkeit wird dann: $1{\cdot}8 \cdot c'$. So ergibt sich die gestossene Menge zu: im ersten Falle 0·5 mg, im letzten 1·5 mg.

Bei allen vier Versuchen ergab sich der gleiche qualitative Befund: die Streuung des Cadmiums geht bis in die Auftreffstelle des Jods hinein. Sie wird stärker bei Steigerung des Jodstroms und gleich bleibendem Cadmiumstrahl. Ein solcher Strahl allein ergibt nur eine sichtbare Streuung bis etwa zur Mitte zwischen den beiden Ellipsen. Dort verliert sich der letzte blaue Schimmer (20 $\mu\mu$). Es kann sich also in unserem Falle nur um die elastisch zurückgeworfenen Cadmiumatome handeln. Es war nicht möglich, die Ergebnisse quantitativ auszuwerten. Das CdJ_2 bleibt nämlich infolge des Wegdampfens des Jods als hochdisperses Produkt zurück, das vollständig durchsichtig nur bei seitlicher Betrachtung erkennbar ist, beim ersten Versuch auch gerade noch so eben. Analytisch kann man diesen Mengen nicht beikommen. Natürlich war auch eine besonders heraustretende Anhäufung bei c nicht wahrnehmbar. Denn die Menge der normal vorliegenden Streuung ist grösser als errechnet wurde (vgl. später), und reicht beim Kreuzen bis über die Mitte bei c und geht in den oben herausgehobenen Teil kontinuierlich über.

Wir kommen nun zu den Kreuzungsversuchen zwischen Cadmium und Selen. Die Reaktion, die beim Zusammenstoss zunächst möglich erscheint, ist die Bildung von Polyselenid. Eine Zerspaltung des durch die Verdampfungstemperatur gegebenen Se_6 in Se_2 oder gar Se ist aus energetischen Gründen nur in nicht feststellbarem Masse möglich. Die durch eine etwa eintretende Bildung von $CdSe_2$ zur Verfügung stehende Energie kann die Zerspaltungsarbeit von 56000 cal. nicht leisten. Rechnet man mit der Möglichkeit der Anlagerung eines Cd-Atoms an das Selenmolekül, so erscheint der Vorgang ähnlich dem soeben behandelten Beispiel. Doch besteht ein wesentlicher Unterschied darin, dass das aus 6 Atomen bestehende Selenmolekül in der Lage ist,

---

[1]) Rankine, Phil. Mag. (6), **29**, 553 (1915).

Energiebeträge besser unterzubringen, als die zweiatomige Jodmolekel. Dann besteht aber die Möglichkeit der Anhäufung von solchem Anlagerungsprodukt in der Mitte des Gefässes bei *c*.

Da bei diesen Versuchen eine Befreiung der einen Hälfte der Kugel durch Verdampfenlassen der Substanz nicht möglich war, so beschränkt sich die Untersuchung lediglich auf die Feststellung des Verlaufs der Flächen gleicher Farbe dünner Blättchen, die hier sehr gut beobachtet werden können. So gewinnen wir einen Einblick in die verschiedenen Schichtdicken. Beim Selen-Einzelversuch zeigen die von Ringen in den Farben dünner Blättchen umgebenen Ellipsen eine schwache zungenartige Ausbuchtung nach *c* zu. Ähnliches wurde auch beim Jod während des Versuchs beobachtet. Es ist offenbar eine Folge der Konstruktion der Apparatur. Beim Kreuzungsversuch findet dann ein starkes Herausschieben dieser Zungen statt — die Flächen in den Farben dünner Blättchen biegen fast im rechten Winkel nach vorn um. Diese Verschiebung lässt sich leicht messend verfolgen und man findet, dass das Rot erster Ordnung um einige Zentimeter nach der Mitte zu verschoben wird. Das liegt ganz im Sinne unserer Überlegungen über die Zerstreuung durch die Stösse, könnte aber auch im Sinne unelastischer Stösse gedeutet werden. Darüber kann natürlich nur etwas bei Kenntnis der Menge des Stossproduktes ausgesagt werden. Bei den Versuchen wurde das Selen bei 385° verdampft, das Cadmium bei 435°; dabei verdampften in einer Stunde 5·2 bzw. 2 g Substanz, und die gestossene Menge Selen betrug 5·6 mg. Nun ist zu beachten, dass sich diese Menge über das gesamte Streugebiet verteilt, und es erscheint fast ausgeschlossen, die Verschiebungen in den Flächen der Farben dünner Blättchen ausschliesslich auf diese Substanzmenge zurückzuführen. Vielmehr sind dafür, wie zu erwarten, andere Teile der oberen Kugel infolge der Kreuzung mit für diesen Einwurf verantwortlich und nicht nur die von uns besonders betrachtete Stosszone. Doch widerspricht die Lage der Substanz der Möglichkeit einer Reaktion nicht.

Hinsichtlich des Schwefels liegen die Verhältnisse ganz analog. Hier kommt als neues Moment nur hinzu, dass die Molekel S_8, soweit sie bei der angewendeten Temperatur noch vorliegt, leichter S_2 abzuspalten vermag, und damit würde bei der Verbindungsbildung ein Auseianderfliegen der Reaktionsprodukte zustande kommen. Für die Bildung von CdS besteht keine Möglichkeit, weil die vorhandene und die nötigenfalls zu gewinnende Energie von 35000 cal. nicht hinreichen, die Zerspaltungsarbeit zu leisten. Es könnte sich auch hier nur um Polysulfid handeln. Es wurden einige Versuche bei einer Verdampf-

temperatur für Schwefel von 215° und Cadmium bei 465° unternommen. Die Zerstreuung war aber sehr gross und erfüllte die ganze untere Kugel, dass es aussichtslos erscheinen musste, zu irgendeinem Resultat zu kommen. Auch die Hoffnung, aus der Farbe der klar durchsichtigen Schwefelellipse auf einen Gehalt an nachträglich gebildetem *CdS* die Art der Zerstreuung zu erkennen, erwies sich als trügerisch. Eine Kornvergröberung und damit Sichtbarmachung des *CdS* durch Anwärmen zu erreichen, erschien möglich, aber auch dann war wegen des Trübwerdens des Schwefels auf diesem Wege nicht weiter zu kommen.

Insgesamt zeigt sich also bei dem hier angewendeten Verfahren, dass durch die zur Erzielung grösserer Mengen Stossprodukte nötige grosse Dichte der Strahlen bereits eine beträchtliche Zerstreuung der mehratomigen Molekel infolge ungenügender Entfaltung beim Einstrahlen zustande kommt und dass diese Mengen die der Stossprodukte beträchtlich überwiegen und damit eine eindeutige Lagenbestimmung der letzteren nur dann gestatten, wenn die eine Stosskomponente flüchtig genug ist, um nach dem Versuch herausdestilliert werden zu können. Eine Antwort auf die gestellte Frage ist aber auf diesem Wege nicht möglich.

Die zweite Methode.

Dieser Methode liegt der Gedanke zugrunde, die entstandenen Reaktionsprodukte nicht nur direkt aufzufangen und ihre Lage und Menge zu bestimmen, sondern noch ausserdem ihr wichtigstes Kennzeichen — nämlich ihren Energieinhalt — zur Identifizierung zu benutzen. Das ist auf die folgende Weise möglich. Haben wir in ein gut versilbertes Dewargefäss flüssigen Sauerstoff eingefüllt, so tritt Verdampfung im allgemeinen nur an der Oberfläche ein. Nur sehr selten zeigt sich ein Gasbläschen auch im Innern der Flüssigkeit. Tauchen wir einen gut evakuierten Kolben in den flüssigen Sauerstoff, so tritt natürlich an den Wänden Verdampfung ein. Sie ist im oberen Teil hauptsächlich auf die Wärmeleitung zurückzuführen, im unteren dagegen nur auf die Strahlung, die von oben herein geworfen wird. Doch bleibt unter normalen Verhältnissen diese Verdampfung gering. Strahlen wir ausser dieser Wärme noch Masse in den Rezipienten, so ergibt sich eine weitere Vermehrung der Verdampfung von Sauerstoff. Den grössten Betrag liefern dabei die Kondensationswärmen der einatomigen Metalldämpfe. Dagegen treten die Energiebeträge aus der Translations- und Rotationsbewegung zurück. Wir können natürlich auch zwei sich kreuzende Strahlen in

das Gefäss leiten und bekommen dann die Summe der einzeln entwickelten Sauerstoffmengen, falls keine Reaktion statt hat. Tritt diese ein und ist die Wärmetönung gross genug, dass ein geringer Prozentsatz erfolgreicher Zusammenstösse bereits hinreicht, um bei der Verdampfung des Sauerstoffs, dessen Verdampfungswärme ja klein ist (1600 cal. pro Mol), beobachtet zu werden, dann haben wir offenbar eine einfache und zuverlässige Methode der Feststellung, ob und in welchen Grenzen es einen erfolgreichen Zusammenstoss gibt. Dann sind wir im gewissen Sinne auch unabhängig von der Annahme, ob der Impulssatz gültig ist oder nicht. Wir müssten im ungünstigsten Falle erwarten, dass eine gleichmässige Verteilung gebildeter Verbindungen erfolgt. Wir wären dann noch immer in der Lage, etwa die Hälfte dieser Produkte aufzufangen.

Um eine Vorstellung von der Grössenordnung der zu erwartenden Effekte zu bekommen, seien die für das Cadmium und das Jod geltenden Zahlenwerte angeführt. Die Wärmetönung bei der Verbindungsbildung beträgt 48000 cal. pro Mol. Die Translations- und Rotationsenergien bewegen sich in der Grössenordnung einiger Tausender. Dazu gesellt sich die Kondensationswärme des Cadmiums mit 22500 cal.[1]), die des Jods mit 6000 cal.[2]) pro Mol und die Differenz zwischen der unbekannten des Cadmiumjodids und der der einzelnen der Komponenten. Doch kann man schätzungsweise beide gleichsetzen, so dass dadurch keine wesentliche Verminderung der Verdampfung zu erwarten ist, insbesondere verschwindet von dem grossen Wert des Cadmiums nichts. Wenn alle Atome und Molekeln zur Vereinigung kämen, dann müssten wir einen Wert für die verdampfte Menge Sauerstoff erwarten, der etwa zwei- bis dreimal so gross ist, als ohne Molekülbildung. So sind die nötigen Voraussetzungen erfüllt, und es kommt im weiteren nur auf die Ausführung einer geeigneten Apparatur an. Vorversuche mit den bisherigen Apparaten zeigten, dass diese ungeeignet waren. Die Verdampfung infolge der Einstrahlung durch die Zuleitungsrohre überragte die Energiezufuhr durch die Substanz so, dass diese Einflüsse vollständig zurücktraten. Deshalb wurde zu einem Gefässe übergegangen, das in Fig. 7, S. 417 dargestellt ist. Es ist ein langes zylindrisches Gefäss, das im oberen Teil einen Wulst trägt. Die Zuleitungsrohre für die Substanz sind wie bisher gehalten, nur wurde die Austrittsöffnung so weit nach aussen verlegt, dass ein Bestreuen der Auffangstellen von beiden Seiten aus vermieden wird. Alle Energie, die unterhalb des

[1]) Braune, Zeitschr. f. anorg. Chemie **111**, 133 (1920).
[2]) Landolt-Börnstein, 4. Aufl., S. 834.

Wulstes *a* auftrifft, wird zur Messung herangezogen. Das Auffanggefäss für den verdampfenden Sauerstoff wurde aus Kautschuk[1]) hergestellt. Es wird so über den Wulst geschoben, so dass alles Gas, das unterhalb entwickelt wird, auch wirklich aufgefangen wird. Infolge der tiefen Temperatur wird der Kautschuk ebenso fest wie etwa Glas, so dass seiner Verwendung nichts im Wege stand. Nur das Volumen für den aufzufangenden Sauerstoff war nicht immer vollständig gleich, weil sich kleine Beulen nicht leicht vermeiden liessen. Aber dies ist unwesentlich.

Die Bestimmung der verdampfenden Sauerstoffmenge konnte in verschiedener Weise vorgenommen werden. Schloss man nämlich das Auffanggefäss, das ganz in flüssigen Sauerstoff eintauchte, ab, so fand natürlich infolge der Ansammlung des Sauerstoffs im Auffanggefäss ein Steigen des Flüssigkeitsspiegels statt, und man gewann durch Vergleich der Zeiten, in der die gleiche Energie ankam und deshalb die gleiche Menge Sauerstoff entwickelt und infolgedessen der Flüssigkeitsspiegel z. B. um 1 cm gehoben wurde — in im übrigen immer gleicher Weise —, ein Mass für die in der Zeiteinheit ankommende Energie. Das wurde zunächst auch ausgeführt und damit eine erste Orientierung gewonnen. Die Einstellung des Meniskus erfolgte dabei in der Weise, dass mit Hilfe einer Lupe auf einen bestimmten Nullpunkt einer eingetauchten Millimeterskala eingestellt wurde. Als eine markante Stelle auf der Flüssigkeitsoberfläche erwies sich ein schmaler silberglänzender Strich unmittelbar vor der Skala, der dort infolge Beleuchtung mit einer kräftigen Lampe entstand. War die Verdampfung nicht allzu gross, so war die Einstellung einwandfrei. Bei stärkerem Sieden dagegen wurde sie etwas unsicher, und man musste das Passieren der Skalenpunkte aus den Schwankungen um diese Punkte schätzen. Trotzdem gelang das noch recht gut.

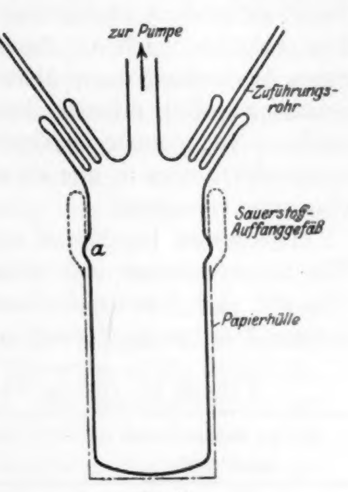


Fig. 7.

Was die Vakuumfragen betraf, so wurde in der gleichen Weise verfahren wie früher. Es wurde vordestilliert unter gleichzeitigem An-

[1]) Ein Gefäss aus Glas liess sich nicht herstellen.

heizen und Entgasen des Reaktionszylinders. Besondere Beachtung erforderten hier jedoch die Heizungen der Zuleitungsrohre. Bei den früheren Versuchen war für diese nur eine gleichmässige Anheizung erforderlich gewesen und auch angestrebt worden; denn die absolute Grösse spielte innerhalb der durch die Verdampfungstemperaturen der Substanzen gezogenen Grenzen keine Rolle. Hier aber kam infolge veränderter Temperatur dieser Rohre (die bei den Spannungsschwankungen im Leitungsnetz der Stadt sehr häufig waren) eine Veränderung der Wärmeeinstrahlung zustande, die jede einwandfreie Entscheidung unmöglich machen musste. Deshalb wurde auch hierfür, wie das für die Öfen bereits immer getan wurde, die Institutsbatterie verwendet. Die damit verbundene Verkürzung der Zuleitungsrohrheizspiralen liess sich hier möglich machen. Es sei ferner noch erwähnt, dass wir bei einer Auswertung der späteren Ergebnisse natürlich von der Voraussetzung ausgehen müssen, dass bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs, —182°, auch molekular untereinander gemischte Substanzen nicht oder besser in nur zu vernachlässigender Weise miteinander zu reagieren vermögen.

Die ersten Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle aufgeführt. Wir können daraus noch keine Schlüsse ziehen. Die Versuche lassen vielmehr eine Schwierigkeit erkennen, die sich einer sofortigen quantitativen Auswertung störend in den Weg stellt.

Tabelle 5. Dauer des Versuchs etwa 2 Stunden.

Art der Heizung und des Strahls	Zeit, in der die O_2-Oberfläche im Dewargefäss um 1 cm gestiegen ist (in Min. und Sek.)								
Ohne Heizung	1 Min. 25 Sek.								
Cd-Zuführung geheizt	1 Min. 10 Sek.		1 Min.	57·3		55·0		52·0	Sek.
+ *Cd*-Dampf (465°)	40	40	38	35	32	30			„
— *Cd*-Dampf	40	41							„
Beide Zuführungen geheizt	33	30	29	29					„
+ Jod-Dampf (50°)	29	30	30	30					„
+ *Cd*-Dampf	31	29	29	29	29	27	26	27	„
— *Cd*	32	34	34						„
— Jod	37·5	37	37						„
Nur *Cd*-Zuführung geheizt	40	45	46	47					„
Ohne Heizung	58	1 Min. 15 Sek.		1 Min. 20 Sek.					

Die Versuche wurden in kurzen Zwischenräumen hintereinander ausgeführt. Die Zeit wurde dabei wegen des nur orientierenden Charakters der Versuche nicht registriert. Folgende Tatsachen sind be-

merkenswert. Nach dem Anstellen einer Zuführungsrohrheizung wird die Zeit, die zur Verdampfung von so viel Sauerstoff, als zur Hebung des Flüssigkeitsspiegels um 1 cm entspricht, auf etwa $^2/_3$ herabgedrückt. Das ist ein beträchtlicher Einfluss, der sich nur durch Verwendung niedrig siedender Substanzen, wie etwa Quecksilber, vermindern liesse. Beim Anstellen des Cadmiums findet sich ebenfalls ein sehr grosser Einfluss, der jedoch beim Abstellen des Strahls nicht vollständig rückgängig zu machen ist. Die Erklärung dieses Verhaltens ist in der Bestreuung des oberen Teils des Innengefässes mit Metall zu suchen. Dadurch findet ein stärkeres Hineinwerfen der Wärmestrahlung ins Innere statt[1]). Ist dies wirklich so, so muss sich dieser Einfluss rückgängig machen lassen, wenn man die Metallfläche mit einer nichtmetallischen Substanz überstreut. Das scheint beim nachfolgenden Anstellen des Jods bereits zum Ausdruck zu kommen, denn man findet trotz angestellter Jodstrahlung keine vermehrte Verdampfung von Sauerstoff[2]). In dieser Komplikation liegt eine grosse Schwierigkeit für die ganze Untersuchung, die natürlich immer bestehen bleiben wird. Wir umgehen diese Unsicherheit aber bei Einführung der folgenden Arbeitsweise. Wir bestimmen danach zunächst die Einzelwerte für jede Substanz, indem wir bei festgesetzter Temperatur der Verdampfung eine gewisse Zeit Substanz einstrahlen und dann wieder abstellen. Diese Abstelldifferenz wird uns einwandfrei die wahre eingestrahlte Energie angeben. Denn dann erfolgt keine weitere Veränderung der Oberfläche und damit der eingestrahlten Wärmeenergie. Das gilt natürlich in der gleichen Weise bei der Feststellung der Einzeleinflüsse der Komponenten beim Kreuzungsversuch. Auch dabei muss sich beim Anstellen eine aus den Einzelwerten nicht vorauszusehende Beeinflussung der Wärmestrahlung ergeben. Anders beim Abstellen! Da hat sich auf der einen Seite im wesentlichen ein Metallbelag, auf der anderen im wesentlichen Jod niedergeschlagen. Dazwischen liegt eine Schicht Gemischtes, dessen Zusammensetzung durch das Verhältnis der Mengen der von den beiden Seiten eingestrahlten Substanzen bestimmt wird. Da die Streuung einer Substanz nach der der Austrittsöffnung benachbarten Seite beim Einstrahlen gering ist, so muss man beim raschen Abstellen für einige Zeit das alte Wärmestrahlungsfeld erhalten können. Es ist ein günstiger

[1]) Zuleitung von Wärme etwa infolge des sich bildenden Metallüberzugs kommt nicht in Frage, weil dieser am Wulste eine Unterbrechung erfährt. Erst bei längerem Einstrahlen bildet sich dort infolge der Streuung eine dünne Schicht.

[2]) Spätere Versuche über diesen Gegenstand zeigten, dass man bei genügend langer Bestrahlung der Fläche wieder an den alten Wert angenähert herankommt.

Umstand, dass wir in der Lage sind, eine rasche Handhabung dieses Abstellvorgangs durchzuführen, beim Jod unter Zuhilfenahme von flüssiger Luft. Es wird dabei anzustreben sein, im entscheidenden Augenblick möglichst mehrere Bestimmungen rasch hintereinander auszuführen.

Auf Grund dieser Überlegungen konnte zu weiteren Versuchen übergegangen werden.

Tabelle 6.

Art der Heizung und Strahlung	Zeit des An- und Abstellens	Rubrik a) Zeit, zu der beobachtet wurde; Rubrik b) Zeit in Min. und Sek., in der sich der O_2-Meniskus 1 cm verschiebt
1. Ohne Heizung . . .		b) 1 Min. 13 Sek. 1 Min. 15 Sek.
2. Beide Heizungen . .	9·15 Uhr	a) 9·20 9·24 9·28 9·32 Uhr b) 35 30 28·5 29 Sek.
3. + Jod (72°)	9·34 „	a) 9·40 9·47 9·50 Uhr b) 27 26 26 Sek.
4. — Jod	9·53 „	a) 9·55 9·56 Uhr b) 28 29 Sek.
5. + Cadmium (500°) .	10·2 „	a) 10·3 10·5 10·9 10·12 10·14 10·19 Uhr b) 27 27 17 17 17·5 16·5 Sek.
6. + Jod	10.20 „	a) 10·24 10·25 10·27 10·34 Uhr b) 15·5 15·5 15·5 15·5 Sek.
7. — Jod	10·36 „	a) 10·39 10·41 10·43 10·44 10·46 10·50 Uhr b) 16·2 16·3 17·5 16·6 16·8 16·7 Sek.
8. — Cadmium	10·51 „	a) 10·54 10·55 10·58 11·3 11·5 Uhr b) 18·5 19·0 19·0 18·6 19·0 Sek.
9. — Heizungen	11·6 „	a) 11·8 11·13 11·16 Uhr b) 29 50 60 Sek.
10. + Heizungen	11·17 „	a) 11·21 11·24 11·27 11·30 11·34 Uhr b) 30 21 19·5 19·0 19·2 Sek.

Von besonderem Interesse ist hier der Einfluss des Jods ohne Kreuzung und mit Kreuzung. Es sind das die Übergänge 3/4 und 6/7. Im ersten Falle ergibt sich 2 bis 3 Sekunden, im zweiten 1 bis 2 Sekunden. Das kommt auf keinen wesentlich veränderten Einfluss hinaus. Aber die beobachteten Einflüsse sind an sich gering. Es müssen deshalb einmal grössere Dichten der Strahlen angestrebt werden und zum zweiten eine grössere Genauigkeit in der Bestimmung der charakteristischen Zeiten, in der die bestimmte Menge Sauerstoff entwickelt wird. Dazu wurde bisher einfach die Gasableitung des Auffanggefässes geschlossen. War die geforderte Steighöhe erreicht, so wurde wieder geschlossen und die verdampfte Menge Sauerstoff nachgefüllt. Es lag nahe, nach einer Methode zu suchen, bei der nicht nur zu gewissen

Zeiten, sondern fortlaufend die entwickelten Sauerstoffmengen festgestellt werden konnten. Eine Möglichkeit stellt die Messung des Strömungsdruckes des aus dem Auffanggefäss entweichenden Sauerstoffs dar. Dem steht jedoch entgegen, dass infolge der ununterbrochenen Sauerstoffverdampfung der Meniskus desselben sich immerzu senkt, wodurch natürlich eine Druckanzeige dauernd verschoben wird. Ginge die Verdampfung gleichmässig vor sich, so würde eine Aufrechterhaltung des gleichen Niveaus durch gleichartiges Nachtropfen von flüssigem Sauerstoff möglich sein. Es liegt aber gerade in der Natur der Versuche, dass dauernd Änderungen vor sich gehen. So scheidet diese Möglichkeit aus. Ferner kommt noch eine direkte Messung der Sauerstoffmengen in Frage, die in bestimmten Zeiten — etwa alle Minuten — entwickelt werden. Aber die vollkommen gleichwertige Messung eines Dampfdruckes ist experimentell einfacher, und deshalb bin ich auch weiterhin bei der im Prinzip bereits in den ersten Versuchen angewandten Methode geblieben. Nur wurde nun die Messung des Druckes ausserhalb des Dewargefässes vorgenommen, um von den Beobachtungsstörungen durch das heftige Sieden frei zu sein. Es wurde an das Auffanggefäss ein Huygensmanometer mit horizontaler Kapillare angeschlossen. Der Neigungswinkel der Kapillare betrug $8^\circ 48'$ und das Querschnittsverhältnis war etwa 1/400. Bei der Messung wurde die Zeit der Verschiebung des Tetralinfadens in der Kapillare über eine bestimmte Strecke beobachtet. Bei Beginn jeder Beobachtung in einer Versuchsreihe wurde das Niveau des Sauerstoffspiegels auf eine feste Marke eingestellt.

Bei den nächsten Versuchen wurde ausserdem die Temperatur der Jod- und Cadmiumverdampfung gesteigert. Die Versuche bei einer Jodverdampfungstemperatur von 81° und 85° brachten nichts Neues. Sodann wurde das Jod bei 95° verdampft. Dabei ergaben sich bei den ersten Versuchen starke Schwankungen in den Werten beim Kreuzen. Diese Schwankungen konnten nur durch einen prinzipiellen Fehler verursacht sein. Es zeigte sich auch, dass Kondensation von Cadmium in dem Zuleitungsrohr eingetreten war. Sobald ein Tröpfchen flüssigen Metalls sich abgesetzt hatte, wurde es von dem heftigen Gasstrom ins Gefäss geschleudert, und so kamen die Schwankungen zustande. Durch Steigerung der Temperatur des Zuleitungsrohrs liess sich dieser Übelstand beseitigen. Da die Störung bemerkenswerterweise nur beim Kreuzen auftritt, so dürfen wir den Schluss ziehen, dass nunmehr die Stosszahlen gross genug sind, dass wir die entscheidenden Versuche ausführen können. Die Temperatur der *Cd*-Zuführung ist jetzt so gewählt,

dass jede weitere Steigerung ein Zusammensinken zur Folge hat — also etwa 525°. An einer fertigen Apparatur wurde dies ausprobiert.

Nunmehr ergab sich bei einer Jodverdampftemperatur von 93° das folgende:

Tabelle 7.

Art der Heizung und Strahlung	Zeit des An- und Abstellens	Rubrik a) Zeit, zu der beobachtet wurde; Rubrik b) Zeit, in der sich der Manometermeniskus von 8 bis 23 verschob						
1. Heizungen	5·44 Uhr	a) 5·47	5·51	5·53	5·55	6·2	Uhr	
		b) 53·0	51·2	50·6	51·0	51·2	Sek.	
2. + Jod	6·4 „	a) 6·6	6·30	6·32	6·34	Uhr		
		b) 41·6	41·6	42·0	42·0	Sek.		
3. + Cadmium	6·36 „	a) 6·40	6·43	6·44	6·46	6·48	6·50	Uhr
		b) 38·8	34·2	24·4	19·8	20·0	19·8	Sek.
4. — Jod	6·51½ „	a) 6·53	6·54	6·55	Uhr			
		b) 27·0	26·4	26·4	Sek.			
5. — Cadmium	6·56 „	a) 6·56	7·2	Uhr				
		b) 35·2	36·2	Sek.				

Die Zahlen unter 3. beziehen sich auf den Kreuzungsversuch. Es mag überraschen, dass unter analogen Verhältnissen wie früher eine längere Zeit bei gemeinsamem Einstrahlen sich ergab. Das war, wie sich aus mehreren hier nicht wiedergegebenen Versuchen ergab, lediglich eine Folge der Art und Weise, wie die Versuche nacheinander ausgeführt wurden. Hier wurde auf das Jod sofort das Cadmium gegeben und nicht erst das Jod abgestellt. In einem solchen Falle ergab sich stets eine längere Zeit. Für die Genauigkeit der Beobachtung war das nur günstig. Nunmehr können wir uns mit den Einzelheiten der Tabelle selbst befassen. Unter 4. erkennen wir die besondere Art der Einstellung der Sauerstoffverdampfung nach dem Abstellen des Jods. Erst ergibt sich eine längere Zeit, als der späteren konstanten Einstellung entspricht. Der Vergleich der Übergänge zwischen 1/2 und 3/4 lehrt, dass sich beim Kreuzen tatsächlich ein prozentual höherer Wert ergibt, als aus der Summe der Einzelwerte gefolgert werden kann. Nehmen wir zunächst einmal an, dass nur der Jodwert derjenige wäre, der die Veränderung erlitte, so findet sich: Rückgang bei Jodeinzelstrahlung 18 %, beim Kreuzen 26 %.

Die Wiederholung des Versuchs ergab ein analoges Resultat, wie die folgenden Zahlenangaben zeigen. Dabei wurde ein neues Auffanggefäss für den verdampften Sauerstoff verwendet, woraus sich die Veränderungen in den Zahlenwerten ergeben.

Tabelle 8.

Art der Heizung und Strahlung	Zeit des An- und Abstellens	Rubrik a) Zeit, zu der beobachtet wurde; Rubrik b) Zeit, in der sich der Manometermeniskus um 16 cm verschob
1. Heizungen		a) 4·22 4·25 4·27 4·41 Uhr b) 60·5 56·8 55·2 55·3 Sek.
2. + Jod	4·44 Uhr	a) 4·45 4·47 Uhr b) 49·5 49·5 Sek.
3. + Cadmium	5·12 „	a) 5·16 5·19 5·21 5·22 5·23 Uhr b) 38·0 32·0 28·9 24·0 24·5 Sek.
4. — Jod	5·24 „	a) 5·25 5·27 5·28 5·29 5·30 Uhr b) 29·7 30·0 29·3 28·7 28·0 Sek.
5. — Cadmium	5·31 „	a) 5·32 5·34 5·36 5·38 Uhr b) 33·5 35·0 34·5 34·4 Sek.
6. + Jod	5·48 „	a) 5·50 5·51 5·53 5·59 6·0 Uhr b) 30·5 31·0 33·2 35·0 35·3 Sek.
7. — Jod	6·2 „	a) 6·5 7·0 Uhr b) 41·0 41·0 Sek.

Wir beobachten also auch hier eine vermehrte Einstrahlung von Energie beim Kreuzen. Auf die Wiedergabe eines weiteren Versuchs kann im Hinblick auf das gleiche Resultat verzichtet werden.

Bevor wir in eine Diskussion dieser Ergebnisse eintreten wollen, soll das Verhalten beim Kreuzen an einem weiteren Beispiel untersucht werden. Es wurde dazu der Vorgang Cadmium plus Schwefel gewählt. Bereits S. 414 hat für dieses Beispiel eine Erörterung der Umsatzvorgänge und auch eine Diskussion der vorliegenden Energieverhältnisse stattgefunden. Wir können uns deshalb gleich den Experimenten zuwenden.

Verdampft man Schwefel allein, so beobachtet man eine Merkwürdigkeit, die aus der nächsten Tabelle zu ersehen ist.

Tabelle 9.

Art der Heizung und Strahlung	Zeit des Anstellens	Rubrik a) Zeit, zu der beobachtet wurde; Rubrik b) Zeit, in der sich der Manometermeniskus um 16 cm verschob
1. Heizung		a) 6·27 6·33 6·36 Uhr b) 51·5 51·7 51·9 Sek.
2. + Schwefel	6·41 Uhr	a) 6·43 6·46 6·49 6·52 6·54 6·55 6·57 Uhr b) 50·5 44·5 40·8 30·3 24·2 24·2 32·1 Sek.

Man sieht daraus, dass ein Absinken der Zeiten stattfindet bis zu dem Wert 24·2 Sekunden. Dann erfolgt wieder ein Anstieg. Der tiefere

Wert ist nur kurze Zeit zu beobachten, und es kann vorkommen, dass er sich auf diese Weise gelegentlich der Beobachtung entzieht. Doch wurde die Erscheinung mehrfach wieder aufgefunden, so dass sie zweifellos reell ist. Beim Versuch einer Deutung darf man in erster Linie an die Besonderheiten des Schwefels denken. Er wird bekanntlich beim Erhitzen auf etwa 200° zähe, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass die Verdampfungsgeschwindigkeit dann auch eine andere wird. Ein Einfluss etwaiger Blasenbildung und daraus folgender vergrösserter Oberfläche und infolgedessen wieder vermehrter Verdampfung erscheint nach der früher geschilderten Vorbehandlung nicht sehr wahrscheinlich. Tatsächlich wurden derartige Blasen auch bei schnellem Wegnehmen des Ofens nie beobachtet.

Wir wenden uns nunmehr den Kreuzungsversuchen zu. Wir begegnen in der Versuchsreihe der Tabelle 10 wieder der soeben geschilderten Erscheinung. Die Heizungen waren die gleichen wie bei den Jodkreuzungsversuchen.

Die Versuche zeigen, dass beim Kreuzen eine grössere Verdampfung von Sauerstoff stattgefunden hat, als bei einfacher Addition der zwei verschiedenen Einflüsse hätte erwartet werden können. Die in Tabelle 10 unter 4, 8 und 12 sich findenden Angaben beziehen sich auf die Kreuzungsversuche. Es ergeben sich nahezu übereinstimmende Werte. Eine geringe Senkung geht offenbar auf eine allmähliche Veränderung der Belegungsdicke der niedergeschlagenen Schichten zurück, besonders in der Nachbarschaft der Zuleitungsrohre; denn sie findet sich wieder beim Abstellen jeder Massestrahlung, ist also auf eine veränderte Wärmestrahlung zurückzuführen. Nach den Versucheu 4 und 12 ist zunächst der Schwefel abgestellt worden, während das Cadmium weiter einstrahlte. In beiden Fällen ergibt sich ein Sprung von 50 %. Schwefel allein eingestrahlt, ergibt beim Abstellen in 2 und 10 einen Rückgang von 30 und 35 %. Entsprechendes findet sich für das Cadmium. Dabei ist in 6 und 14 der Rückgang für das Metall allein 25 %, beim Kreuzen bei 8 jedoch etwas über 40 %.

Schwefel und Jod verhalten sich nach dieser Untersuchungsmethode beim Kreuzungsversuch also ganz gleichartig. Es bestehen nur quantitative Unterschiede.

Es sollen nunmehr die Ergebnisse über die die bisherigen Messungen ergänzenden analytischen Bestimmungen der Substanzmengen, die oberhalb und unterhalb des Wulstes an die Wand geworfen werden — bei alleiniger Einstrahlung und beim Kreuzungsversuch — mitgeteilt werden. Wir müssen uns aus apparativen Gründen mit dieser Zweiteilung der

Tabelle 10.

Art der Heizung und Strahlung	Zeit des An- und Abstellens	Rubrik a) Zeit, zu der beobachtet wurde, Rubrik b) Zeit, in der sich der Manometermeniskus um 17 cm verschob								
Heizungen .	6·25 Uhr	a)	6·44	6·46	6·49 Uhr					
		b)	41·5	41·2	41·4 Sek.					
1. + Schwefel	6·50 „	a)	6·56	6·59	7·2	7·4	7·5	7·7 Uhr		
		b)	37·2	31·3	19·8	25·5	26·5	26·5 Sek.		
2. — Schwefel	7·8 „	a)	7·9	7·11	7·13 Uhr					
		b)	40·5	41·6	40·9 Sek.					
3. + *Cd* . . .	7·15 „	a)	7·20	7·22	7·24	7·26	7·27	7·29	7·31	7·32 Uhr
		b)	38·0	37·0	31·7	29·0	27·2	25·6	26·0	25·7 Sek.
4. + Schwefel	7·34 „	a)	7.36	7·38	7·39	7·41	7·42	7·43	7·44	7·47 Uhr
		b)	24·8	16·0	18·5	17·5	16·3	17·3	15·3	16·3 Sek.
5. — Schwefel	7·48 „	a)	7·49	7·51	7·53 Uhr					
		b)	33	30	32·5 Sek.					
6. — *Cd* . . .	7·53 „	a)	7·55	7·57	7·58 Uhr					
		b)	41·8	43·8	42·3 Sek.					
7. + *Cd* . . .	8·0 „	a)	8·10	8·15	8·19	8·22	8·31	8·36 Uhr		
		b)	38·8	32·6	32·2	31·5	29·9	30·0 Sek.		
8. + Schwefel	8·37 „	a)	8·43	8·45	8·48	8·50	8·53	8·55	8·57 Uhr	
		b)	26·8	22·2	19·0	17·5	17·3	16·8	17·0 Sek.	
9. — *Cd* . . .	8·57 „	a)	8·59	9·0	9·3 Uhr					
		b)	29·5	30·1	31·5 Sek.					
10. — Schwefel	9·3 „	a)	9·5	9·7	9·9 Uhr					
		b)	45·0	45·2	46·5 Sek.					
11. + Schwefel	9·10 „	a)	9·16	9·19	9·22 Uhr.					
		b)	39·0	34·5	33·8 Sek.					
12. + *Cd* . . .	9·24 „	a)	9·31	9·33	8·35	9·38	9·40	9·42 Uhr		
		b)	27·5	20·7	19·0	17·5	16·7	17·3 Sek.		
13. — Schwefel	9·43 „	a)	9·44	9·46 Uhr						
		b)	33·8	33·8 Sek.						
14. — Cadmium	9·46 „	a)	9·53	9·55	10·0 Uhr					
		b)	46·0	47·0	46·5 Sek.					

Substanzmengen begnügen; eine weitere Unterteilung würde über den Rahmen dieser Untersuchung hinausgehen. Erst auf Grund dieser Werte ist man bei Kombination mit den vorangehenden energetischen in der Lage, sich ein klares Bild vom Stossvorgang zu machen.

Folgende analytische Bestimmungsmethoden fanden Anwendung: Cadmium: elektrolytisch aus ammoniakalischer Lösung; Jod: titrimetrisch beim Einzelversuch, nach dem Kreuzungsversuch wurde es mit schwefliger Säure aus dem Gefäss herausgelöst und als AgJ bestimmt; Schwefel: Oxydation mit HNO_3 und Bestimmung als $BaSO_4$. Es ergab sich dann:

Tabelle 11.

Versuchsart	Zeit der Einstrahlung a) Cadmium b) Jod oder S_8	Substanzmenge analytisch bestimmte oberhalb	 unterhalb	Verdampfte Gesamtmenge der Elemente in g	Verhältnis unterhalb zu oberhalb
1. *Cd*	a) 5·51 bis 6·13 Uhr	0·2642 + 0·4835	0·5775	1·3252 *Cd*	0·77
2. *Cd*	a) 8·34 „ 8·49 „	0·2910.	0·2315	0·5225 *Cd*	0·79
3. $Cd + J_2$.	a) 5·12 „ 5·31 „ b) 4·45 „ 5·24 „	0·6229	0·4190	1·042 *Cd*	0·67
4. $Cd + J_2$.	a) 6·0 „ 6·24 „ b) 5·50 „ 6·16 „	0·1880	0·1376	1·6280 *Cd*	0·73
5. Jod	b) 5·48 „ 5·54 „	41·35 0·062 norm. S_2O_3''.	30·25 cc	0·5593 J_2	0·73
6. $Cd + J_2$.	a) 9·10 „ 9·22 „ b) 9·14 „ 9·23 „	0·1682 0·1700	0·1274 0·1265	0·7883 J_2	0·76 0·75
7. Schwefel .	b) 12·18 „ 12·28 „	1·3670 1·3620	0·7813 0·7865	1·4760 S_8	0·57
8. $Cd + S_8$.	a) 9·4 „ 9·18 „ b) 8·59 „ 9·20 „	3·2219 0·0866	1·8729 0·0764	3·5020 S_8 0·8150 *Cd*	0·58 0·88
9. $Cd + S_8$.	a) 11·7 „ 11·21 „ b) 11·11 „ 11·22 „	1·2636 0·1214	0·7585 0·1101	1·3900 S_8 1·1575 *Cd*	0·60 0·90

Im einzelnen ist zu der Tabelle folgendes zu bemerken: Unter 1 sind für die Substanz, die oberhalb des Wulstes auftrifft, zwei Werte angegeben. Die obere davon bezieht sich auf die Menge, die dicht um die Austrittsöffnung herum liegt, die also für die Stösse vollständig ausser Betracht gelassen werden kann. Von dem anderen Teil wird schätzungweise auch nur 2/3 das Stossgebiet passieren, das für uns von Bedeutung ist. So ist also der oberhalb des Wulstes auftretende Teil, der auf unsere Messungen von Einfluss sein kann, nur etwa halb so gross wie der unterhalb auftreffende. Auf die Bedeutung dieser Tatsache für die Stossbeeinflussung wird weiter unten näher eingegangen werden. Aus der Rubrik „Zeit der Einstrahlung" kann ersehen werden, wie lange ein gekreuztes Einstrahlen stattfand. In der Regel wurde die Cadmiumeinstrahlung erst begonnen, nachdem die andere Substanz bereits einstrahlte. Das hat seinen Grund in der besseren Temperatureinstellung beim Jod und Schwefel; das Wasserbad gestattet beim Jod eine sehr rasche und genaue Einstellung, beim Schwefel musste zwar ebenso wie beim Cadmium ein Ofen verwendet werden, die Handhabung beim Einsenken war aber viel einfacher als bei diesem. So ergeben sich auch beim Einstrahlen von Cadmium Unterschiede, die lediglich auf einer verschieden schnell eintretenden

Wiedereinstellung der Temperatur von 510° beruhten, je nachdem der Ofen mehr oder weniger rasch über das Cadmiumvorratsgefäss geschoben worden war. Die Differenzen in den Parallelversuchen sind nicht auf Unsicherheiten in den Bestimmungsmethoden zurückzuführen, sondern sie sind eine Folge der Unsicherheiten, die sich aus der Art des Herauslösens ergeben. Beim Einzelversuch ist der Belag an dem Wulst nahezu völlig unterbrochen, nur an der der Austrittsöffnung des Strahls gegenüberliegenden Seite ist eine schwache Streuung zu bemerken. Dadurch wird ein getrenntes Herauslösen der beiden Teile gut möglich. Infolge der Streuung beim Kreuzen ist das bei diesen Versuchen nicht mehr ganz einwandfrei möglich[1]. Im Hinblick auf diese Tatsache müssen die Übereinstimmungen in den Parallelversuchen als recht befriedigend angesehen werden.

Insgesamt ergibt sich aus den Zahlen, dass die Lagenveränderung durch das Kreuzen mit Cadmium beim Schwefel und Jod nur schwach ist. Es findet sich in beiden Fällen eine geringe Vermehrung des Einwurfs nach dem Zylinderteil oberhalb des Wulstes, wie ein Vergleich der Ergebnisse unter 5/6, 7/8a und 7/9a lehrt. Dagegen tritt beim Cadmium beim Kreuzen mit Schwefel ein beträchtlich vermehrter Einwurf auf und beim Kreuzen mit Jod eine Verminderung. Dies ist ein sehr bemerkenswerter Befund.

Wir wollen uns nun an der Hand der früher mitgeteilten Rechenmethode über die Zahl der Stösse orientieren und insbesondere dabei zunächst abschätzen, ob überhaupt die soeben gefundenen Verschiebungen von Substanz im Zusammenhang mit den Stössen beim Kreuzen stehen können oder ob nicht möglicherweise für die Verminderung des Cadmiums beim Kreuzen mit Jod Störungen durch Gasreste verantwortlich zu machen sind. Für die zuletzt verwendete Apparatur ist eine Überschlagsrechnung nicht mehr in so einfacher Weise wie früher möglich. Dazu sind die Konzentrationen der Strahlen in den einzelnen Bezirken des Stossgebietes zu verschieden. Man kann deshalb auch nicht sofort sagen, ob man ein vermehrtes oder vermindertes Hineinwerfen von Substanz in den unteren Teil des Apparats bekommen muss — auch nicht, ob sich ein solcher Gewinn oder Verlust zu gleichen Teilen auf die beiden stossenden Substanzen verteilt; denn wir müssen mit einer Streuung rechnen, zu der auch die Rotationsbewegung der Molekeln mit beiträgt. Zunächst wollen wir aber die davon unabhängige Menge der stossenden Substanzen — in einem

[1] Die Herstellung eines Gefässes mit einem geeigneten Wulste gelang nicht; die Gefässe zersprangen.

bestimmten Zeitintervall — bestimmen. Zu dem Zwecke zerlegen wir das Stossgebiet in vier Teile, wie es die beistehende Fig. 8 zeigt, die einen Querschnitt durch das Reaktionsgefäss darstellt. Das obere Dreieck entspricht einem Kegel und umfasst das Stossgebiet der Anteile der Strahlen, die ohne Kreuzung die Gefässwand nur oberhalb des Wulstes erreichen. Diese Menge beträgt nach dem früheren nur etwa die Hälfte der unterhalb ankommenden. Stösse in diesem Gebiet müssen zu einem vermehrten Hineinwerfen Veranlassung geben. Umgekehrt liegen die Verhältnis bei dem Dreieck, das unterhalb liegt. Hier ist die Zahl der Stösse bestimmt geringer als oben, so dass, beide Teile zusammen genommen, eine Vermehrung des Einwurfs zustande kommen muss. Ein gleiches gilt nicht von beiden Seitenstücken. Wegen der Symmetrie der Anordnung sind die Stosszahlen in beiden gleich gross. In einem Teil veranlassen hier die Stösse eine Verminderung des Einwurfs der einen Substanz, während die andere an seiner Stelle vermehrt nach unten geworfen wird, wobei die Grösse dieses Teils abhängig ist von der Art der Apparatur und der Art der stossenden Teilchen. Auf der anderen Seite tritt gerade das Gegenteil ein. Das muss zu einer je nach den äusseren Bedingungen verschieden starken Verminderung des Einwurfs führen, dem das oben skizzierte Plus gegenübersteht.

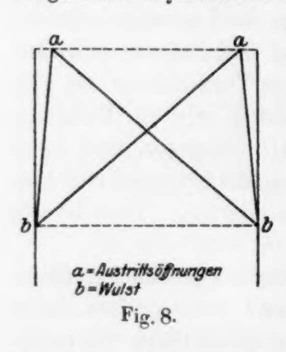


Fig. 8.

Nur eine Zahlenrechnung kann daher zeigen, welcher Effekt überwiegt. Für die anzustellende Schätzung der Stösse sei jedes einzelne Gebiet noch untergeteilt und zwar in Zonen von 1 cm Höhe, wobei die Mitte der ersten Zone 1 cm unterhalb des Austritts liegt, und die gesamte jeweils darin gestossene Menge nach einem Mittelwert der Konzentration berechnet wird. Es ergibt sich dann für jedes der Seitenstücke etwa 16 mg gestossenes Jod bei Bezugnahme auf Versuch 6, im oberen Teile etwa 10 mg und im unteren Kegel etwa 6 mg.

Für den Schwefel würden sich die Zahlen auf etwa $^3/_2$ erhöhen, da die Strahldichte entsprechend höher ist. Würden wir nur stossende Atome vor uns haben, so geht aus diesen Zahlen ohne weiteres hervor, dass wir einen vermehrten Einwurf erwarten müssen, und zwar würden beide Teile in gleicher Weise vermehrt. Die Grösse der Zahlen lässt übrigens erkennen, dass die von uns gefundenen Verschiebungen durchaus mit den Stössen in Zusammenhang gebracht werden müssen. Dass wir die Zerstreuung anders finden, ist eben

eine Folge der Stösse zwischen Atomen und Molekeln. Denn bei ihnen ist die Zerstreuung anders geartet. Im Hinblick auf die früheren Darlegungen bekommen wir dann eine Verbreiterung der Strahlen, wie sie durch Stösse aus allen Richtungen bewirkt werden, nur mit einer Verzerrung nach der Seite der Flugrichtung. Für unseren Fall bedeutet das, dass der Strahl, der oberhalb des Wulstes die Wand erreicht, verbreitert wird und nun zu einem kleineren Teil die Wand auch unterhalb des Wulstes erreicht. Dagegen wird die Verbreiterung des unteren Strahls vollständig für unsere untere Mengenbestimmung verloren gehen. Es wird auf diese Weise verständlich, dass wir mit einem Verlust des Cadmiums beim Kreuzen zu rechnen haben. Dagegen ist, wie die Versuche zeigen, der Einfluss auf die Bewegung der Molekeln von geringerem Einfluss. Das ist offenbar die Folge davon, dass die Translationsenergie beim Stoss nur zum Teil mit ins Spiel kommt. Es kann also bei den Zusammenstössen von Cadmium und Jod kein grösserer Bruchteil zur Vereinigung geführt haben. Natürlich ist es möglich, dass sich ein kleiner Bruchteil von erfolgreichen Zusammenstössen unter der beobachteten Substanzverschiebung mit verbirgt. Aber ein solcher Teil ist nach dieser Methode nicht bestimmbar.

Wir müssen uns nun fragen, wie dieses Ergebnis mit den Beobachtungen der vermehrten Sauerstoffverdampfung beim Kreuzen in Einklang zu bringen ist. Sie kann keineswegs, wie man sofort übersieht, auf Kosten erfolgreicher Zusammenstösse in der Gasphase zustande gekommen sein. Es liegt vielmehr nahe, anzunehmen, dass diese Vermehrung eine Folge erfolgreicher Vereinigung an der Wand selbst ist, die unter dem Einfluss der frei werdenden Kondensationswärmen zustande kommt. Darauf deuten auch Beobachtungen, die man macht, wenn man die Versuche sehr lange laufen lässt, etwa in der Art, wie es beim Schwefel beschrieben wurde. Dann zeigt sich nämlich, dass der Sprung in der Sauerstoffverdampfung recht verwischt beobachtet wird; es findet beim Abstellen der einen Strahlung ein langsames Absinken statt. Das kann nur in dem Sinne gedeutet werden, dass an der Wand eine nur allmählich abklingende Reaktion stattfindet, und das zeigt besonders deutlich die Bevorzugung der Vorgänge an der Grenzfläche der festen Phase gegenüber denjenigen im Gase.

Ganz anders liegen die Verhältnisse beim Kreuzen von Cadmium mit Schwefel. Hier hätte man Analoges wie beim Jod erwarten sollen. Der vermehrte Einwurf des Cadmiums zeigt aber deutlich,

dass hier ein neues Moment in die Erscheinung getreten ist, und dieses kann nur in chemischen Vorgängen zwischen den Atomen und Molekeln bestehen, die ein Mitführen und gewissermassen ein Aufsaugen des Cadmiums durch den Schwefelstrahl bewirken. Nach den einführenden Betrachtungen hätte man etwas Derartiges durchaus erwarten können. Diese Versuche dürfen also wohl als eine erste experimentelle Bestätigung der Ansicht gelten können, dass eine mehratomige Molekel hinsichtlich einer erfolgreichen Vereinigung beim Stoss gegenüber solchen mit ein oder zwei Atomen bevorzugt ist. Doch bedarf dieses Ergebnis noch weiterer quantitativerer Durchforschung. Das lässt sich aber nur durch eine viel grössere Unterteilung der zur Untersuchung kommenden Substanzmengen erreichen. Darüber kann erst später berichtet werden.

Zusammenfassung.

Es wurden einleitend einige grundsätzliche Schwierigkeiten zusammengestellt und diskutiert, die im Gebiet der chemischen Kinetik bestehen. Es ist dann in der anschliessenden Untersuchung der Versuch gemacht worden, mit neuartigen experimentellen Hilfsmitteln zwei grundsätzliche Fragen, die sich auf dieses Gebiet beziehen, zu beantworten. Zunächst sollte entschieden werden, ob es einen monomolekularen Zerfall gibt, der ohne Zusammenstösse vor sich geht; zum zweiten, ob und in welchem Umfange Zweierstösse zwischen *Cd*-Atomen und verschieden grossen, mehratomigen Molekeln zur Vereinigung führen. Bezüglich des ersten Punktes wurde untersucht, ob die Molekeln eines Jodstrahls beim Hindurchfliegen durch einen auf 1100° C erhitzten Platinzylinder zum Zerfall zu bringen sind. Es hat sich gezeigt, dass bis an die Grenze der experimentellen Nachweisbarkeit von etwa 1 % ein Zerfall nicht wahrzunehmen war. Zum zweiten wurde der Zweierstoss mit einer Methode gekreuzter Atom- und Molekülstrahlen untersucht. Dabei wurden zwei verschiedene Wege beschritten. Im ersten Falle wurde die Lage der beim Kreuzen der Strahlen auftretenden Streuprodukte festgestellt. Es konnte damit die gestellte Frage nicht beantwortet werden, da nur geringe Mengen Stossprodukt zustande kamen und die normale Streuung — die eine Folge der allmählichen Entfaltung der Strahlen ist — zu gross ist und die Beobachtung des Stossprodukts stört. Nur bei dem einatomigen *Cd*-Dampf ist diese Streuung beträchtlich schwächer. Das zweite „energetische" Verfahren in Kombination mit quantitativer Bestimmung der Lagenveränderung durch das Kreuzen bei Benutzung einer neuen Apparatur gestattete Unter-

schiede zu erkennen. Die Ergebnisse der Messungen beim Vorgang $Cd + J_2$ konnten dabei einmal als Folge elastischer Stösse gedeutet werden, die sich aus den speziellen Besonderheiten der Versuche zwanglos ergaben. Zum andern fanden sie ihre Erklärung in Reaktionen, die nach dem Auftreffen auf die Wand unter dem Einfluss der Atombestrahlung und der freiwerdenden Kondensationswärmen erfolgen, so dass für eine Reaktion in der Gasphase nur noch wenig Raum blieb. Im Falle des Cadmiums und des Schwefels wurde auf Grund eines ganz andersartigen Verhaltens hinsichtlich der Substanzverschiebung beim Kreuzen auf chemische Vorgänge beim Zusammenstoss geschlossen, die zu einem Mitführen des Cadmiums durch den Schwefelstrahl Veranlassung gaben.

Es wurden dabei allgemein anwendbare apparative Anordnungen mitgeteilt, die die Herstellung einwandfreier Atom- und Molekülstrahlen gestatten. Auch die dabei eingehaltene Arbeitsmethodik wurde geschildert, insbesondere die angewendeten Verfahren der Gasbefreiung der Substanzen und der Rezipienten.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Geheimrat Le Blanc für vielfache Förderung und sein freundliches Interesse an dieser Arbeit meinen ganz ergebenen Dank auszusprechen. Zu danken habe ich auch der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und ihrem Japanausschuss, die mich bei den letzten Versuchen finanziell unterstützten.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Über den Einfluss der Dialysedauer auf das Altern von Eisenoxydhydrosolen.

Von

Hans Handovsky.

(Aus dem Institut für anorganische Chemie in Göttingen.)

(Eingegangen am 10. 7. 25.)

Gelegentlich von Untersuchungen über die katalytische Wirkung von Eisenoxydsolen hatte ich Sole geprüft, die Wintgen und Biltz in dieser Zeitschrift (Bd. **107**, S. 403 ff.) beschrieben haben und die mir Herr Martin Biltz in liebenswürdiger Weise zur Verfügung stellte; dabei zeigte sich, dass sich die Sole im Laufe der Zeit in verschiedener Weise verändert haben. Über diese Veränderungen sei hier kurz berichtet. Zunächst seien die Versuchsresultate in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Sol Nr.	Darstellungs-art	Unter-sucher	Untersucht am	$\varkappa_s \cdot 10^3$	$\varkappa_i \cdot 10^3$	$\varkappa_m \cdot 10^3$	Bemerkungen
7	Ausgangssol	Biltz	20. 1. 22	1·240	0·638	0·602	in Jenaer Flasche aufbewahrt.
		Handovsky	12. 2. 25	1·265	0·640	0·625	
0	aus Sol 7 durch 21 täg. Dialyse	Biltz	30. 4. 23	0·358	0·177	0·181	vom 30. 4. bis 28. 7. 23 in gewöhnlicher, von da in Jenaer Flasche aufbewahrt.
		Biltz	28. 7. 23	0·462	0·249	0.213	
		Handovsky	16. 1. 25	0·859	0·621	0·238	

Während sich also das nur wenig dialysierte Sol 7 in 1121 Tagen nicht verändert hat, zeigte Sol 0 in 642 Tagen eine beträchtliche Erhöhung der Leitfähigkeit, die fast ganz auf die der intermizellaren Flüssigkeit zurückzuführen ist. Es muss also beim lange dialysierten Hydrosol, bei dem der mizellare Aufbau durch die Dialyse gestört wurde, eine ständige Veränderung in dem Sinne vor sich gegangen sein, dass Ionen aus dem Innern der Mizelle nach aussen gewandert sind. Die geringe Zunahme der mizellaren Leitfähigkeit wäre dann durch die verstärkte Aufladung durch die nach aussen gewanderten Ionen erklärbar.

Göttingen, 8. Juli 1925.

Über die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Jodionen.

Von

J. A. Christiansen.

(Eingegangen am 24. 6. 25.)

§ 1. In einer früheren Arbeit wurden, an Brönsteds Arbeit[1]) anknüpfend, gewisse Anschauungen über die Wirkung von Elektrolytzusatz auf die Geschwindigkeit von Reaktionen zwischen Ionen und neutralen Molekeln vorgeführt, die als natürliche Konsequenzen unserer allgemeinen Vorstellungen über die Konstitution der Ionenlösungen und die Geschwindigkeit der chemischen Reaktionen erscheinen.

In dieser Abhandlung wollen wir versuchen, diese Vorstellungen an einem konkreten Beispiel anzuwenden. Dazu wird die Reaktion

$$2\,H_2O_2 + J^- \rightarrow 2\,H_2O + O_2 + J^- \tag{1}$$

und die damit eng verknüpfte

$$H_2O_2 + 2\,HJ \rightarrow 2\,H_2O + J_2 \tag{2}$$

gewählt, weil sie von verschiedener Seite[2]) so eingehend untersucht sind, dass man ihren Mechanismus als aufgeklärt ansehen kann, und man andererseits aus Harneds[3]) und Waltons Untersuchungen weiss, dass sie einen ziemlich starken „Salzeffekt" haben.

Der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang ist in beiden Fällen derselbe

$$H_2O_2 + J^- \rightarrow H_2O + JO^-.$$

---

[1]) Brönsted, Zeitschr. f. physik. Chemie **102**, 169 (1922); Bjerrum, Zeitschr. f. physik. Chemie **108**, 82 (1924); Christiansen, Zeitschr. f. physik. Chemie **113**, 36 (1924).

[2]) Harcourt und Esson, Phil. Trans. **157**, 117 (1867); Magnanini, Gazetta Chimica Italiana **21**, 476 (1891); A. A. Noyes und W. O. Scott, Zeitschr. f. physik. Chemie **18**, 118 (1895); J. Brode, Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 257 (1901); **49**, 208 (1904); J. Bredig, J. H. Walton, Zeitschr. f. Elektrochemie **9**, 114 (1903); J. H. Walton, Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 218 (1904); W. C. Bray, Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 484 (1906); E. Abel, Zeitschr. f. Elektrochemie **14**, 598 (1908); Zeitschr. f. physik. Chemie **96**, 1 (1920).

[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1461 (1918).

Je nach der Wasserstoffionenkonzentration folgt darauf praktisch unendlich schnell

$$JO^- + H_2O \rightarrow J^- + H_2O + O_2 \quad \text{oder} \quad 2\,H^+ + JO^- + J^- \rightarrow J_2 + H_2O.$$

Hierzu kommt aber noch bei grösseren Wasserstoffionenkonzentrationen eine Beschleunigung der Primärreaktion durch Wasserstoffionen.

Als Ausdruck der Reaktionsgeschwindigkeit in den zwei Fällen findet man also nach J. Brode

$$-\frac{d\,C_{H_2O_2}}{dt} = 2 \cdot k \cdot C_{H_2O_2} \cdot C_{J^-} \qquad (3)$$

bzw.

$$-\frac{d\,C_{H_2O_2}}{dt} = k\,C_{H_2O_2} \cdot C_{J^-}\,(1 + k_1\,C_{H^+})\,. \qquad (4)$$

Die Neutralsalzwirkung wurde untersucht um nachzusehen, ob, wie zu erwarten war „ungleichnamige Ionen“, hier positive Ionen, einen stärkeren Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausüben als gleichnamige, hier negative. Die Erwartung wurde erfüllt.

Ausserdem wurde der Temperaturkoeffizient der Konstante k_1 der oben erwähnten Gleichung bestimmt. Sie wurde klein aber deutlich negativ gefunden.

Experimenteller Teil.

§ 2. Die Messung der Geschwindigkeit der Sauerstoffentwicklung [Reaktion (1) des § 1] wurde in einem nach Brönsted konstruierten Schüttelapparat ohne Gummiverbindungen im Thermostat bei 15° vorgenommen.

Verwendet wurden zu den Versuchen 30·0 bzw. 15·03 ccm einer Lösung, die in bezug auf KJ immer 0·05 mol. war, und ausserdem eine bestimmte Menge von Neutralsalz enthielt, gewöhnlich 1·0 norm. in bezug auf Neutralsalz. Wenn die Reaktion in Gang gesetzt werden sollte, wurde diese Lösung mit 5 ccm einer käuflichen 3%igen Lösung von H_2O_2 (Oxydol Petri) versetzt. Dieses musste bei verschlossenem Apparat geschehen und wurde einfach dadurch bewirkt, dass bei Ingangsetzen der Schüttelmaschine ein kleiner, die H_2O_2-Lösung enthaltender Becher in die Salzlösung herunterfiel.

Die Sauerstoffentwicklung wurde manometrisch verfolgt. Der Anfangsdruck war etwa 2 bis 3 cm Quecksilber. Der Enddruck wurde jedesmal direkt abgelesen nach Verlauf von mindestens 4 Stunden, gewöhnlich erst am nächsten Tag. Die Druckablesungen am Quecksilbermanometer wurden beim Minutenschlag einer Sekundenpendel-

uhr vorgenommen, gewöhnlich eine Ablesung je Minute in 30 bis 40 Minuten. Die Berechnung der Konstanten wurde „von Punkt zu Punkt“ vorgenommen, um einen etwaigen Gang entdecken zu können. Ein solcher wurde aber niemals beobachtet, die Reaktion verlief rein unimolekulär in bezug auf H_2O_2. Nur in der ersten Minute wurden Abweichungen gefunden, die teilweise von der nicht momentanen Mischung, teilweise von der bekannten Jodausscheidung[1]) am Anfang der Reaktion herrühren konnten. Bei der Mittelwertbildung wurden daher die ersten zwei Konstanten eines Versuchs nicht mitgerechnet.

Als Beispiel sei ein Versuch vollständig wiedergegeben:

Tabelle 1. Versuch 6.
Versuchslösung 0·05 mol. an KJ, 1·00 mol. an KNO_3.
Angewandt: 30·0 ccm der Versuchslösung + 5·0 ccm Oxydol.

Zeit Min.	Druck in cm Hg	Konstante	Zeit Min.	Druck in cm Hg	Konstante	Zeit Min.	Druck in cm Hg	Konstante
0	2·53	0·0121	9	4·90	0·0278	21	7·47	0·0289
1	2·67	0·0248	11	5·40	0·0255	22	7·66	0·0234
2	2·95	0·0290	12	5·62	0·0274	23	7·81	0·0288
3	3·27	0·0270	13	5·85	0·0282	24	7·99	0·0264
4	3·56	0·0268	14	6·08	0·0264	25	8·15	0·0271
5	3·84	0·0266	15	6·29	0·0275	26	8·31	0·0278
6	4·11	0·0273	17	6·71	0·0270	27	8·47	0·0268
7	4·38	0·0270	19	7·10	0·0270	28	8·62	0·0257
8	4·64	0·0278				29	8·76	

In der Tabelle 2 sind die Resultate sämtlicher Versuche wiedergegeben.

Die Konstanten sind die „unimolekularen Konstanten“ berechnet pro Minute. Um die Konstante k der Gleichung (1) daraus zu berechnen, müssen sie mit $C_{KJ} = 0{\cdot}0429$ dividiert werden. Die Genauigkeit der Versuche kann man auf 1 bis 2 % schätzen.

Es ergeben sich folgende Resultate:

Die Geschwindigkeit wird bei konstanter Kation (K^+) sehr wenig von Variationen der Anionen beeinflusst[2]).

Bei uni-univalenten Salzen ist die Salzwirkung immer positiv. Bei uni-bivalenten Salzen (bivalenter Anion) kann man eben eine schwache Verzögerung beobachten. Es schien mir von Interesse, auch die Wirkung von Kaliumchromat zu untersuchen. Da aber dieses Salz selbst

[1]) Siehe E. Abel, loc. cit. (1908).

[2]) Vgl. damit die Resultate von Harned (loc. cit.), der die Wirkung von Variation der Kationen untersucht hat. Siehe auch Walton (loc. cit.).

Tabelle 2.

Salz	Konzentration mol.	Konstante
Salze vom Typus KCl. $C_{KJ} = 0{\cdot}0429$ mol. Temperatur 15·0°.		
—	—	0·0254
KNO_3	0·0858	0·0254
KNO_3	0·858	0·0270
KCl	0·858	0·0271
KBr	0·852	0·0276
Salze vom Typus K_2SO_4. $C_{KJ} = 0{\cdot}0429$ mol. Temperatur 15·0°.		
K_2SO_4	0·286	0·0242
$K_2C_2O_4$	0·429	0·0229
K_2CrO_4	0·429	0·0480
K_2CrO_4 ohne KJ	0·429	0·0252
Salze vom Typus $BaCl_2$. $C_{KJ} = 0{\cdot}0429$ mol. Temperatur 15·0°.		
$MgCl_2$	0·429	0·0421
$CaCl_2$	0·422	0·0502
$SrCl_2$	0·427	0·0444
$BaCl_2$	0·429	0·0471

katalytisch zersetzend auf H_2O_2 wirkt, habe ich zwei Versuche, einmal mit und einmal ohne Zusatz von Kaliumjodid gemacht. Dass die Differenz zwischen den entsprechenden Konstanten fast genau mit den Werten für Sulfat und Oxalat zusammenfällt, ist wohl ein Zufall, deutet aber in derselben Richtung.

Endlich findet man bei bi-univalenten Salzen eine sehr starke Beschleunigung, und ausserdem eine, wie es scheint, den Versuchsfehlern übersteigende spezifische Wirkung der verschiedenen Kationen, deren Reihenfolge aber bei Ca^{++} abnorm ist. Diese Differenzen fallen aber nicht sehr ins Gewicht gegen den gewaltigen Unterschied in der Wirkung von uni- und bivalenten Kationen. Der Salzeffekt ist also in erster Linie vom Ionentypus abhängig, die spezifischen Eigenschaften der entgegengesetzt geladenen Ionen (hier Kationen) machen sich erst in zweiter Linie bemerkbar. Spezifische Wirkungen der gleichnamigen Ionen konnten nicht nachgewiesen werden.

Alles erweckt den Eindruck, dass das, was wir beobachten, Wirkungen von dem durch Salzzusatz hervorgerufenen Änderungen im

Debyeschen mittleren Potential in der nächsten Umgebung der Jodionen sind, indem solche Änderungen wiederum Änderungen in den Konzentrationen von Neutralmolekeln in der Nähe der Jodionen hervorbringen können.

§ 3. Ausser der oben erwähnten mehr indirekten Wirkung haben aber einige Kationen auch eine direkte Wirkung, indem sie an der Reaktion teilnehmen. Dabei können sie entweder verbraucht werden (H^+) oder wieder als Endprodukte der Reaktion auftreten (Katalyse, z. B. bei Fe^{+++}, Cu^{++})[1]), bewirken aber alle eine Beschleunigung der Reaktion.

Ich habe die Temperaturkoeffizienten der Beschleunigung durch Wasserstoffionen untersucht. Diese Beschleunigung ist nämlich wie schon lange bekannt, ziemlich genau der Konzentration an Wasserstoffionen proportional, woraus man schliessen darf, dass die Beschleunigung von einer trimolekularen Parallelreaktion an welcher H^+ teilnimmt, herrührt[2]). Es war nun interessant, zu wissen, ob die Aktivierungsenergie dieser Parallelreaktion dieselbe oder eine andere als die der Hauptreaktion $J^- + H_2O_2 \rightarrow JO^- + H_2O$ war. Wie schon oben bemerkt, wurde gefunden, dass die Konstante k_1 der Gleichung (4) deutlich, aber nicht stark mit steigender Temperatur abnahm, was wiederum einen kleinen Unterschied zwischen den zwei Aktivierungswärmen bedeutet.

Angewandt wurde die klassische Methode von Harcourt und Esson, die erstens, wie von J. Brode[3]) nachgewiesen, experimentell einwandfrei, und ausserdem sehr bequem zu handhaben ist.

Die Versuche wurden im Thermostat bei 25° bzw. 0° ausgeführt. Als Reaktionsgefäss diente ein innen paraffinierter Becher, mit Rührer und einem in $^1/_{100}{}^\circ$ geteilten Beckmannthermometer versehen. Es zeigte sich nämlich, dass die Flüssigkeit wegen Wärmeabgabe bzw. -aufnahme an der Luft nicht die Temperatur des Thermostatenwassers genau annahm. Während der Dauer jedes einzelnen Versuchs war sie aber hinreichend konstant, die Schwankungen betrugen einige Hundertstel Grad, so dass bei Anbringung einer kleinen Korrektur auf 24·7 bzw. 0·5° umgerechnet werden konnte.

Die Reaktionsmischungen wurden in folgender Weise zubereitet: In einem 300 ccm fassenden Messkolben wurden 30 ccm KJ-Lösung, 0·480 norm. und bzw. 3·6, . . . 18 ccm HCl, 1·000 norm. abgemessen

[1]) J. Brode, loc. cit. (1901).
[2]) W. C. Bray, loc. cit.
[3]) Loc. cit. (1904). Vgl. auch Abel, Monatshefte **28**, 1239 (1907).

und mit Wasser bis zur Marke verdünnt. Das ganze wurde im Thermostat vorgewärmt, bzw. vorgekühlt und in den Becher gegossen. Bei einem Minutenschlag der Pendeluhr wurden 15 ccm vorgewärmte H_2O_2-Lösung, etwa 0·03 mol. (deren Konzentration wegen Selbstzersetzung während der Untersuchung etwas variierte) hineinpipettiert. Dann wurden 1·00 oder 2·00 ccm einer 0·01965 norm. Thiosulfatlösung aus einer in $^1/_{20}$ ccm geteilten Bürette zugesetzt, und die Zeit der Blaufärbung notiert. Jetzt wurde wiederum 1·00 bzw. 2·00 ccm Thiosulfat zugesetzt usw. bis 10—12 Ablesungen vorgenommen waren. Am nächsten Tag wurde die ganze ausgeschiedene Jodmenge mit $^1/_{10}$ norm. Thiosulfat titriert. Bis diese Titrierung stattfinden konnte, wurde die Lösung im Dunkeln aufbewahrt. Das Beckmannthermometer wurde mit einem von P. T. R. Berlin justierten $^1/_{10}{}^\circ$-Normalthermometer verglichen.

Als Beispiel sei ein Einzelversuch vollständig wiedergegeben:

Tabelle 3. Versuchslösung: 18·05 ccm 1 norm. HCl, 2·00 ccm Stärkelösung, 15·03 ccm KJ-Lösung, 0·480 norm. auf 300 ccm verdünnt. Hierzu 15·0 ccm H_2O_2-Lösung zugesetzt.

Zeit	Verbrauch des Thiosulfat	Temperatur	Konstante
0 Min. 0 Sek.	0·00	24·55	
1 „ 01 „	2·00		0·794
2 „ 05 „	4·00		0·762
3 „ 12 „	6·00		0·789
4 „ 23 „	8·00	24·57	0·787
5 „ 36 „	10·00		0·799
6 „ 55 „	12·00		0·776
8 „ 19 „	14·00		0·770
9 „ 46 „	16·00		0·766
11 „ 21 „	18·00		0·765
12 „ 56 „	20·00	24·61	0·811

Endtitrierung: Verbrauch 6·91 ccm; 0·1000 norm. Thiosulfat.

Die Geschwindigkeitskonstanten, definiert durch die Gleichung

$$\frac{d\,C_{J_2}}{dt} = k \cdot C_{J^-} \cdot C_{H_2O_2},$$

wurden von „Punkt zu Punkt“ berechnet, und aus den Einzelwerten der Mittel genommen. Ausgeschlossen wurde dabei immer der erste Wert.

Es ist noch zu bemerken, dass während eines Versuchs die Wasserstoffionenkonzentration natürlich etwas abnehmen müsste,

nicht nur wegen der Verdünnung, sondern auch wegen dem Verbrauch an Wasserstoffionen nach der Bruttogleichung der Reaktion:

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2S_2O_3^{--} = 2H_2O + S_4O_6^{--}.$$

Um die Geschwindigkeitskonstante als Funktion der Wasserstoffionenkonzentration zu ermitteln, genügt es aber, die Mittelwerte (beim Einzelversuch) der Konstanten als Funktion der Mittelwerte der Säurekonzentrationen aufzutragen, weil der durch deren Änderung verursachte Gang der Werte sehr klein ist.

Die Tabelle 4 zeigt die Versuchsresultate:

Tabelle 4.

C_{HCl}	$C_{H_2O_2}$ (Anfang)	Konstante	Konstante ber.
Temperatur 0·5°. Konzentration von KJ 0·457 mol.			
0·00903	0·001035	0·1187	0·119
0·01796	0·001000	0·1430	0·140
0·0274	0·001244	0·1618	0·163
0·0369	0·001079	0·1852	0·185
0·0463	0·001084	0·2050	0·197
0·0554	0·001040	0·2266	0·228
Konstante ber. $= 0.098\ (1 + 24{\cdot}0\ C_{HCl})$.			
Temperatur 24·7°. Konzentration von KJ 0·0228 mol.			
0·0086	0·00172	0·894	0·891
0·0179	0·00167	1·030	1·031
0·0270	0·00167	1·166	1·167
0·0365	0·00167	1·306	1·311
0·0458	0·00163	1·464	1·451
0·0551	0·00172	1·576	1·591
Konstante ber. $= 0{\cdot}761\ (1 + 19{\cdot}8\ C_{HCl})$.			
Temperatur 24·7°. Konzentration von KJ 0·0457 mol.			
0·0086	0·00132	0·858	0·857
0·0178	0·00132	0·996	0·989
0·0271	0·00133	1·120	1·121
0·0363	0·00132	1·248	1·252
0·0456	0·00131	1·378	1·386
0·0549	0·00133	1·544	1·518
Konstante ber. $= 0{\cdot}735\ (1 + 19{\cdot}4\ C_{HCl})$.			

Um meine Resultate mit denen anderer Forscher vergleichen zu können, habe ich Magnaninis und Brodes Versuche mit HCl neuberechnet unter der Voraussetzung, dass J_3^- in saurer Lösung nicht mit H_2O_2 reagiert. Dass diese Voraussetzung richtig ist, zeigt sich

dadurch, dass Magnaninis Resultate dabei gute Konstanten geben. Es ergab sich
nach Magnanini:

$$k_{25} = 0{\cdot}68\,(1 + 20\,C_{HCl}) \quad C_{KJ}\ 0{\cdot}0111 \text{ mol.} \quad C_{H_2O_2}\ 0{\cdot}00555 \text{ mol.}$$

nach Brode:

$$k_{25} = 0{\cdot}64\,(1 + 23\,C_{HCl}) \quad C_{KJ}\ 0{\cdot}0097 \text{ mol.} \quad C_{H_2O_2}\ 0{\cdot}00485 \text{ mol.}$$

Wie ersichtlich, ist die Übereinstimmung unserer Resultate nicht besonders gut. Vielleicht ist die etwas verschiedene Versuchsmethodik von Einfluss gewesen[1]).

Der Mechanismus der Reaktion.

§ 4. Aus Waltons Versuchen ergibt sich, dass die S. 434 definierte Geschwindigkeitskonstante der durch Jodionen katalysierten Zerfallsgeschwindigkeit des H_2O_2 sich mit grosser Annäherung im untersuchten Gebiet mittels der Gleichung

$$\log_{10} k = -\frac{3037}{T} + 8{\cdot}25$$

ausdrücken lässt, wenn die Zeit in Sekunden gemessen wird.

Die von mir bestimmten Konstanten der Jodoxydation bei sehr geringer Wasserstoffionenkonzentration liegen etwas oberhalb der durch Waltons Messpunkte gezogenen Kurve (bei 24·7° ist der Unterschied der Logarithmen 0·04, bei 0·5° 0·06) entsprechend einem Unterschied der Konstanten von 10 bzw. 15%. Obwohl dieser Unterschied grösser als der wahrscheinliche Fehler der Messungen ist, können wir ihn doch wohl auf Nebenwirkungen zurückführen, die nicht in Betracht gezogen sind. Aus meinen Messungen der Jodoxydation (mit $C_{KJ} = 0{\cdot}0457$ m) ergibt sich

$$\log_{10} k = -\frac{2942}{T} + 7{\cdot}96 .$$

Sicher ist es also, dass die Konstanten B der hier betrachteten Reaktionen nicht sehr verschieden von 8·0 sind, während die Stosswahrscheinlichkeit bei Einheitskonzentrationen von einem Stoss J^-, H_2O_2 ungefähr gleich $1 \cdot 10^{10} \sqrt{T} \sim 1{\cdot}7 \cdot 10^{11}$ pro Sekunde mit dem Logarithmus 11·23 ist.

Nach einer früher ausgesprochenen Auffassung müsste man dieses Verhältnis darauf zurückführen, dass schon „aktivierte“ Molekeln, bevor sie sich in die stabilen Endprodukte der Reaktion verwandelt

[1]) Auch kleine Unterschiede des destillierten Wassers können von Bedeutung gewesen sein. Leider habe ich nur gewöhnliches destilliertes Wasser gebraucht.

haben, von dem Lösungsmittel wieder inaktiviert werden. Einen direkten experimentellen Beweis der Richtigkeit dieser Anschauung können wir, abgesehen von der früher gegebenen Begründung, in unserem hier betrachteten Spezialfall noch nicht geben.

Um aber die Anwendung der damals vorgeführten Anschauungen an einem Beispiel zu erläutern, möchten wir hier, ausgehend von der Richtigkeit der oben erwähnten Erklärung des kleinen Werts von B bei dieser Reaktion, einige Worte über die Geschwindigkeit von Elementarreaktionen des allgemeinen Typus $A + BC \rightarrow AB + C$, dem auch unsere Reaktion angehört, sagen.

Es kann bekanntlich, z. B. bei der Reaktion $Br + H_2 \rightarrow HBr + H$ vorkommen, dass eine Molekel C entsteht, die in dem betreffenden Gemisch sehr kurzlebig ist, indem sie entweder weiter reagiert („Reaktion") oder wieder mit AB die Ausgangsstoffe bildet („Inaktivierung"). In einem solchen Fall werden wir also eine Hemmung der Reaktion durch AB beobachten. Dass solche Phänomene nicht nur in Gasen, sondern auch in Flüssigkeiten auftreten können, ist von C. Wagner[1]) nachgewiesen worden. Besonders stark wird natürlich eine solche Hemmung hervortreten, wenn das Lösungsmittel eben von Molekeln AB besteht.

Wenn wir nun Herzfelds Anschauungen[2]) folgen, scheint es, dass, wie wir zu erwarten haben, eine Inaktivierung einer bei der Primärreaktion gebildeten „aktiven" Molekel (C) bei Zusammenstoss mit einer anderen Molekel (AB) derselben Art und in demselben Zustand, wie es bei der Primärreaktion gebildet wurde, nicht nur eintreten kann, sondern sehr häufig[3]) eintreten muss. Infolge der Natur der Sache wird nämlich die Inaktivierung immer unter Energieabgabe vor sich gehen.

Der allgemeine Ausdruck der Geschwindigkeit ist nun nach der benutzten Theorie

$$v = z \cdot C_A \cdot C_{BC} \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} \frac{P_r}{P_r + P_i},$$

wo P_r und P_i die Wahrscheinlichkeiten für Reaktion, bzw. Inaktivierung der Molekel C sind, und z einen Stosskoeffizient ($\sim 10^{11}$) bedeutet. Je nach der Natur der Reaktion kann nun C in verschiedener Weise fertig reagieren, d. h. in die stabilen Endprodukte der Reaktion übergehen:

---

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **113**, 261 (1924).

2) Ann. d. Physik **59**, 635 (1919).

3) Wegen des Ausbeutefaktors $\frac{P_i}{P_i + P_r}$ nicht immer.

1. C kann spontan oder bei einem Zusammenstoss mit einer beliebigen Molekel (spontan in Bjerrums Sinne dieses Wortes) seine überschüssige Energie abgeben und sich in eine stabile Molekel umwandeln. In diesem Fall ist also P_r unabhängig von der Zusammensetzung der Lösung, $P_r = \varrho$.

2. C muss, um fertig zu reagieren, sich mit einer dritten Molekel x umsetzen. Also wird $P_r = k' \cdot C_x$.

In beiden Fällen muss, nach dem oben gesagten, wegen der prinzipiellen Reversibilität der Elementarprozesse, C bei einem Stoss mit einer normalen Molekel AB von der Lösung sehr häufig reagieren, d. h. inaktiviert werden, vorausgesetzt, dass die bei der Primärreaktion gebildete Molekel AB normal ist. P_i ist also von der Form $P_i = k \cdot C_{AB}$, wo zu erwarten ist, dass k in derselben Grössenordnung liegt wie der Stosskoeffizient z.

Die hier zu behandelnden Fälle sind die, in welchen $\frac{P_r}{P_i + P_r}$ klein gegen 1 ist, also gleich $\frac{P_r}{P_i}$ gesetzt werden kann.

Also sind

$$1. \quad \frac{P_r}{P_r + P_i} = \frac{\varrho}{k \cdot C_{AB}}$$

oder

$$2. \quad \frac{P_r}{P_r + P_i} = \frac{k'}{k} \frac{C_x}{C_{AB}}$$

und die Geschwindigkeiten entweder

$$1. \quad v = C_A \cdot C_{BC} \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} \cdot \frac{z}{k} \cdot \frac{\varrho}{C_{AB}}$$

oder

$$2. \quad v = C_A \cdot C_{BC} \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} \cdot \frac{z}{k} \cdot \frac{C_x}{C_{AB}} \cdot k' \text{ [1]}.$$

Nun sind, wie oben gesagt, sowohl z wie k als Stosskoeffizienten aufzufassen und also von derselben Grössenordnung, entsprechend der Tatsache, dass die Summe der chemischen Konstanten bei Gleichgewichten der Typus $A + B \rightleftarrows C + D$ gewöhnlich nicht sehr verschieden von Null sind. Genau Null müssen sie auch nicht nach dem hier

[1] Völlig äquivalent mit dieser Betrachtungsweise ist im angeführten Grenzfall die folgende: Es stellt sich momentan ein Gleichgewicht $A + BC \rightleftarrows AB + C$ ein. Hieraus folgt messbar langsam $C \rightarrow$ oder $C + x \rightarrow$. Man sieht, dass der Konstante des Gleichgewichts dann die Bedeutung $\frac{z}{k} e^{-\frac{Q}{RT}}$ zugeschrieben werden muss. In diesem Falle kann natürlich jedenfalls kein Zweifel über die Richtigkeit der Brönstedschen Formel herrschen.

verwendeten groben Bild wegen dem von den Stosszahlen herrührenden Faktor $\sqrt{\frac{A \cdot B}{C \cdot D}}$ und der in der Gleichgewichtsbedingung immer auftretenden Faktoren $\frac{P_r}{P_i}$ sein.

Führen wir die Vereinfachung $z \sim k$ ein, werden also

$$1. \quad v = e^{-\frac{Q}{RT}} \cdot C_A \cdot C_{BC} \cdot \frac{\varrho}{C_{AB}}$$

$$2. \quad v = e^{-\frac{Q}{RT}} \cdot C_A \cdot C_{BC} \cdot \frac{k' C_x}{C_{AB}}.$$

Die Anwendung dieser Formeln auf Lösungen, die nicht nur an A und BC, sondern auch an AB verdünnt sind, macht keine Schwierigkeiten.

Betrachten wir dagegen den interessanten Fall, dass das Lösungsmittel eben aus Molekeln AB besteht, so wird die Reaktion 1. kinetisch bimolekular oder 2. kinetisch trimolekular, mit einer Störung (wegen C_{AB}) bei nicht ganz kleinen Konzentrationen an gelösten Stoffen. Der numerische Wert von C_{AB} oder vielmehr von k (Stosskoeffizient bei Stössen zwischen gelösten Molekeln und denen des Lösungsmittels) wird aber hier schwierig, im voraus zu berechnen. Setzen wir z. B. für wässerige Lösungen $C_{H_2O} = 55$, müssen wir darauf vorbereitet sein, dass die Berechnung von k mittels der für Gase abgeleiteten Formel der Stosszahl sehr fehlerhaft sein kann. Für eine rohe Schätzung wird sie doch wohl genügen, was von Wichtigkeit ist, wenn wir uns über die Grössenordnung von der interessanten Grösse ϱ, der reziproke Wert von der Lebensdauer der metastabilen Molekel C mittels experimenteller Daten zu orientieren versuchen. Bei kleinen Werten muss der Ausbeutefaktor $\frac{P_r}{P_r + P_i}$ in dem oben betrachteten Fall 1 $\varrho \ll k \cdot C_{AB}$ sein. Für Reaktionen in wässerigen Lösungen und $AB = H_2O$ steht zu erwarten, dass $k \cdot C_{AB} \sim 10^{13}$ und also $\frac{1}{\varrho} \gg 10^{-13}$ wird.

Nun ist eben 10^{-13} sec eine Zeit, die mit der Dauer eines Stosses verglichen werden kann, und wir kommen also unter Voraussetzung der Richtigkeit unserer Betrachtungen zu dem allgemeinen Resultat, dass bei Reaktionen des hier behandelten Typus, deren „B-Konstante" wesentlich kleiner als 11 ist, müssen wir die Bildung von Molekeln, deren Lebensdauer die Stossdauer wesentlich überschreiten, annehmen, d. h. wir sind berechtigt, in diesen Fällen einen wirklich „aktiven Zustand" anzunehmen.

Die Anwendung auf der vorliegenden Reaktion ist nun leicht durchzuführen: Wir nehmen an, dass die Primärreaktion zwischen J^- und H_2O_2 zur Bildung von einer normalen Wassermolekel und einem anormalen JO^-, die wir mit $J(O)^-$ bezeichnen werden, führt.

Der gebildete $J(O)^-$ kann entweder nach

$$J(O)^- + H_2O \rightarrow J^- + H_2O_2 \quad \text{oder nach} \quad J(O)^- \rightarrow JO^-$$

reagieren. Diese Reaktionen entsprechen dem oben erwähnten Fall 1.

Da die B-Konstante sich zu 8·0 (bzw. 8·3) ergeben hat, berechnet man hieraus $\varrho \sim 10^{10}$.

Nun zeigen aber die Versuche, dass auch, dem Fall 2 entsprechend, eine trimolekulare Reaktion, in welcher H^+ teilnehmen und deren Aktivierungswärme wenig verschieden von der der bimolekularen Reaktion ist, stattfindet. Es scheint daher wahrscheinlich, dass die primäre Reaktion auch in diesem Fall $J^- + H_2O_2 \rightarrow J(O)^- + H_2O$ ist, es wird aber $J(O)^-$ hier stabilisiert durch Reaktion mit H^+ nach $J(O)^- + H^+ \rightarrow HJO$. Die Versuchsresultate zeigen direkt, dass $\frac{k'}{\varrho} = 20$[1]. k' bedeutet aber hier nicht den gewöhnlichen Stosskoeffizient, sondern dieser wegen der elektrostatischen Anziehung zwischen H^+ und $J(O)^-$, mit einem Anhäufungsfaktor multipliziert. Diesen Anhäufungsfaktor kann man mittels Debyes Formel auf etwa 10 schätzen, also $k' \sim 10^{12}$ oder $\varrho \sim 5 \cdot 10^{10}$. Diese grobe zahlenmässige Übereinstimmung zwischen den in zwei verschiedenen Weisen gefundenen Werten von ϱ ist natürlich kein Beweis der Richtigkeit unserer Auffassung von der Rolle, die das Wasser bei dieser Reaktion spielt, scheint aber doch eine gewisse Stütze dafür zu liefern. Eine experimentelle Prüfung kann man erst ausführen, wenn es gelingt, die Geschwindigkeiten zweier reziproken Reaktionen und deren Temperaturkoeffizienten zu messen und somit die entsprechenden Ausbeutefaktoren bestimmen. Die Summe zweier solchen müssen nämlich immer gleich 1 sein.

Die Neutralsalzwirkung.

§ 5. Wie oben auseinandergesetzt, scheint es wahrscheinlich zu sein, dass die Geschwindigkeit der Sauerstoffentwicklung durch einen Ausdruck von der Form

$$\frac{d\,C_{O_2}}{dt} = k \cdot C_{J^-} \cdot \frac{C_{H_2O_2}}{C_{H_2O}}$$

[1] Wenn der kleine Temperaturkoeffizient ausser acht gelassen wird.

gegeben sein muss. Es ist eine direkte Konsequenz früherer Überlegungen, dass k nur unabhängig von der Zusammensetzung der Lösung, insbesondere von deren Salzkonzentration, wenn $C_{H_2O_2}$ und C_{H_2O} als die Konzentrationen in der unmittelbaren Nähe des Jodions gedeutet werden. Man müsste also die Änderungen der Geschwindigkeit erklären können, wenn man, wie schon oben gesagt, erstens die beim Salzzusatz hervorgerufenen Änderungen des Debyeschen mittleren elektrostatischen Potential in der Nähe des Jodions und zweitens die dadurch bewirkte Änderung des Verhältnisses $\frac{C_{H_2O_2}}{C_{H_2O}}$ berechnen könnte. Die Theorie der konzentrierten Elektrolytlösungen ist wohl noch nicht genügend entwickelt, um Berechnungen durchführen zu können, speziell nicht, was die Verhältnisse in der Nähe der Ionen betrifft. Wenn man aber daran festhält, dass die beobachteten Änderungen der Geschwindigkeit direkte Wirkungen der Änderungen der mittleren elektrostatischen Kräfte in der Nähe einer bestimmten Art von Ionen in der Lösung sind, kann man aber andererseits aus Messungen der Salzwirkungen direkt ablesen, wie diese Änderungen vom Salztypus, von den Salzkonzentrationen usw. abhängen. Solche Messungen sind also in hervorragender Weise dazu geeignet, Licht über die Potentialverhältnisse in der Nähe der Ionen zu werfen. Um die Messungen für diesen Zweck zu verwerten, müssen wir aber eine quantitative Theorie der Verteilung zweier Molekelarten in einem elektrostatischen Kraftfeld besitzen. Rein qualitativ sind die von den Potentialänderungen herrührenden Änderungen der Verteilung der Neutralmolekeln in der Umgebung der Ionen hauptsächlich folgende Arten:

Erstens sind die neutralen Molekel in der Nähe eines Jodions einem hydrostatischen Druck unterworfen, der davon herrührt, dass der den Ion umgebende Ionenschwarm, der ja eine überschüssige positive Ladung besitzt, mit einer gewissen Kraft gegen das Zentralion angezogen wird, und dabei im Mittel einen Druck auf die dazwischenliegenden Neutralmolekeln ausüben muss. Wenn nun die zwei in Betracht kommenden Molekelarten H_2O und H_2O_2 verschiedene Volumina haben, wird dadurch eine Änderung des Verhältnisses $\frac{C_{H_2O_2}}{C_{H_2O}}$ hervorgebracht, und zwar so, dass die grösseren Molekeln von Stellen grösseren Druckes weggepresst werden. Da nun das partielle Molarvolumen („partial molar volume“ nach Lewis) von H_2O_2 nach von mir ausgeführten Dichtebestimmungen verdünnter H_2O_2 - Lösungen 22·3 ccm beträgt, sieht man, dass dieser Effekt bei der hier behandelten

Reaktion nichts erklären kann, er würde nämlich eine Verminderung der Geschwindigkeit bewirken.

Zweitens werden, worauf u. a. Debye und Hückel aufmerksam gemacht haben, die leichter polarisierbaren Molekeln sich in der Nähe des Ions anhäufen.

Dieser Effekt ist eine Funktion von dem Quadrat der Feldstärke im betreffenden Abstand vom Ion. Nun wird aber die Feldstärke in der unmittelbaren Nähe des reagierenden Ions bei Salzzusatz vergrössert und die leichter polarisierbaren Molekeln müssen sich also bei Salzzusatz stärker anhäufen, gleichgültig ob der reagierende Ion positiv oder negativ ist.

Bei unserer Reaktion ist das nun auch der Fall, H_2O_2 hat eine grössere Dielektrizitätskonstante als H_2O. Allgemein gültig scheint aber die Regel nicht zu sein, was zutage tritt, wenn man dieselben Molekel, z. B. Methylacetat, einmal mit positiven (H^+)-, einmal mit negativen (OH^-)-Ionen reagieren lässt. Es zeigt sich dabei, dass im ersten Falle der Salzeffekt positiv, im zweiten Falle dagegen eher negativ ist.

Wir müssen daher noch einen dritten Effekt berücksichtigen: Gewöhnlich sind die Molekeln nicht nur polarisierbar, sondern auch polarisiert, sie enthalten fertige Dipole und müssen also im Ionenfelde orientiert sein[1]. Nach dem oben gesagten wird diese Orientierung bei Salzzusatz verstärkt, und scheinbar brauchen wir jetzt nur noch anzunehmen, dass die beiden Reaktionen an derselben positiven oder negativen Stelle in der Neutralmolekel stattfindet, um die gefundenen Tatsachen qualitativ zu verstehen.

Leider sind aber die Verhältnisse so verwickelt, dass nicht einmal dieses qualitative Resultat notwendig richtig ist. Wenn nämlich der Polabstand des Dipols gross im Verhältnis zu der in der Debyeschen Theorie so wichtigen Grösse $\frac{1}{\varkappa}$ ist, können die Verhältnisse in der Nähe einer der Pole nicht sehr verschieden von dem Verhältnis in der Nähe eines Ions sein[2]. Hier ist es nun so, dass der Anhäufungsfaktor bei steigendem Salzzusatz immer gegen 1 geht, weil die Zentralladung immer von den umgebenden Ionen abgeschirmt wird. Das würde aber gerade eine dem oben erwähnten entgegengesetzte Wirkung haben. Vorläufig bleibt uns nichts übrig, als die nähere Deutung

[1]) Siehe z. B.: P. Debye und J. Mc Anley, Physik. Zeitschr. **26**, 22 (1925); E. Hückel, Physik. Zeitschr. **26**, 93 (1925).

[2]) Vgl. N. Bjerrum, loc. cit., S. 88.

der kinetischen Salzeffekte dieser „zweiten" Art (zwischen Ionen und Neutralmolekeln) der Zukunft zu überlassen[1]).

Zusammenfassung.

1. Die Salzwirkung bei der Reaktion zwischen H_2O_2 und J^- in Abhängigkeit des Ionentypus. Es wurde gefunden:

a) Bei Salzen des Typus KCl eine kleine Beschleunigung,

b) bei Salzen des Typus K_2SO_4 eine kleine Verzögerung,

c) bei Salzen des Typus $BaCl_2$ eine starke Beschleunigung.

Diese Wirkungen wurden als Wirkungen einer durch den Salzzusatz verursachten Änderung des elektrischen Feldes in der Nähe der Jodionen qualitativ gedeutet.

2. Der Temperaturkoeffizient der Beschleunigung der Reaktion zwischen J^- und H_2O_2 in saurer Lösung wurde bestimmt aus Versuchen bei 0° und 25°.

[1]) Eine ausführlichere Diskussion ähnlicher Fragen findet man bei K. Linderström-Lang, Compt. rend. du laborat. de Carlsberg **15**, Nr. 4 (1924).

Kopenhagen, Universitetets kemiske Laboratorium.
Juni 1925.

Über den Mechanismus der Reaktion zwischen Jod, Jodion und Wasserstoffsuperoxyd.

Von

J. A. Christiansen.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 6. 25.)

E. Abel hat die Vermutung ausgesprochen[1]), dass die von J. Brode (siehe die vorangehende Abhandlung) gegebene Deutung des Zusammenhangs zwischen den zwei Reaktionen, die katalytische Zersetzung von H_2O_2 mittels Jodionen und die Oxydation von Jodwasserstoff mittels H_2O_2, nicht ganz richtig sei und hat in Zusammenhang damit diese Reaktionen und den damit eng verknüpften

$$H_2O_2 + J_2 \rightarrow 2H^+ + 2J^- + O_2$$

in einer grossartigen Experimentalarbeit[2]) kinetisch untersucht.

In der vorangehenden Abhandlung haben wir nun eben die Brodesche Auffassung zugrunde gelegt. Wir möchten daher in dieser Abhandlung zeigen, dass diese Auffassung des ganzen Reaktionskomplexes durchaus mit den Tatsachen, auch den von Abel gefundenen, in Übereinstimmung ist.

Nach Brode ist der primäre Vorgang die Bildung von JO^- nach

$$J^- + H_2O_2 \rightarrow JO^- + H_2O, \tag{1}$$

deren Geschwindigkeit von p_{H^+} der Lösung innerhalb weiter Grenzen (von etwa 2 bis etwa 8) unabhängig ist. Von der kinetisch trimolekulären Reaktion $H_2O_2 + J^- + H^+ \rightarrow H_2O + HJO$ (?), die auch Brode[3]) untersucht hat, deren Geschwindigkeit erst bei $p_{H^+} < 2$ merklich wird, werden wir hier absehen. Andererseits treten angeblich in den alkalischen Lösungen Anomalien auf, die vielleicht mit dem sauren Charakter des H_2O_2 in Zusammenhang stehen. Diese wollen wir hier auch nicht berücksichtigen.

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **14**, 598 (1908).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **96**, 1 (1920).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 257 (1901).

Um die Konsequenzen der Brodeschen Hypothese herauszufinden, handelt es sich also hier darum, das weitere Schicksal des primär gebildeten JO^- zu verfolgen.

Wir wissen, dass JO^- in den hier betrachteten Lösungen niemals stabil sein kann. Entweder wird er J^- nach der Bruttogleichung

$$J^- + JO^- + 2H^+ \rightarrow J_2 + H_2O$$

oxydieren, oder er wird mit H_2O_2 Sauerstoff entwickeln:

$$JO^- + H_2O_2 \rightarrow J^- + O_2 + H_2O\ ^{1)}.$$

Die Summe der Geschwindigkeiten $\frac{dC_{J_2}}{dt}$ und $\frac{dC_{O_2}}{dt}$ wird also immer, wenn Brodes Auffassung richtig ist durch denselben Ausdruck $k_1 \cdot C_{H_2O_2} \cdot C_{J^-}$ gegeben sein. Man gelangt nun, ohne zuerst auf kinetische Messungen Rücksicht zu nehmen, zu dem folgenden Bild des ganzen von Abel untersuchten Reaktionskomplexes. JO^- wird von dem Wasser sehr schnell hydrolysiert

$$JO^- + H_2O \rightarrow HOJ + OH^-. \qquad (2)$$

Diese Reaktion ist umkehrbar

$$HOJ + OH^- \rightarrow JO^- + H_2O. \qquad (\div 2)$$

Ausserdem wird JO^- durch die Reaktion

$$JO^- + H_2O_2 \rightarrow J^- + O_2 + H_2O \qquad (3)$$

verbraucht[2]. Unseres Wissens nach ist diese Reaktion nicht umkehrbar.

Endlich wird HOJ ausser nach $(\div 2)$ auch nach der Gleichung

$$HOJ + J^- \rightarrow J_2 + OH^- \qquad (4)$$

verbraucht, andererseits bei der umgekehrten Reaktion gebildet:

$$J_2 + OH^- \rightarrow HOJ + J^-. \qquad (\div 4)$$

Das ganze Schema des Reaktionskomplexes wird also

$$\begin{array}{ccc} & & J_2 + OH^- \\ & & (-4)\ \downarrow \uparrow\ +J^-\ (4) \\ \longrightarrow JO^- + H_2O & \underset{(-2)}{\overset{(2)}{\rightleftarrows}} & JOH + OH^- \\ (3)\ \downarrow\ +H_2O_2 & & \\ J^- + O_2 + H_2O. & & \end{array} \qquad (5)$$

---

[1] Förster und Gyr, Zeitschr. f. Elektrochemie 9, 1 (1903).

[2] Man könnte hier auch a priori die Reaktion $HJO + H_2O_2 \rightarrow HJ + O_2 + H_2O$ annehmen. Mit dieser Annahme lassen sich aber Abels Versuche nicht in Einklang bringen.

Wir sind mit Hilfe von diesen Gleichungen imstande, die Form des Geschwindigkeitsausdrucks sowohl der Jodausscheidung, wie die der Sauerstoffentwicklung, anzugeben.

Wir haben oben die Geschwindigkeit der JO^--Bildung aus H_2O_2 und J^- zu $k_1 \cdot C_{H_2O_2} \cdot C_{J^-}$ angegeben. JO^- wird aber auch aus $J_2 + OH^-$ mit der Geschwindigkeit

$$k_{-4} \cdot C_{J_2} \cdot C_{OH^-} \frac{P_{-2}}{P_{-2} + P_4}$$

gebildet. Eine nach (÷4) gebildete Molekel HOJ kann nämlich entweder nach (÷2) mit OH^- JO^- bilden, oder mit J^- nach (4) zurückreagieren. Die entsprechenden Wahrscheinlichkeiten pro Sekunde P_{-2} und P_4 müssen augenscheinlich den Gleichungen

$$P_{-2} = k_{-2} \cdot C_{OH^-}, \quad P_4 = k_4 \cdot C_{J^-}$$

gehorchen. Die totale Geschwindigkeit der JO^--Bildung wird also

$$\frac{dC_{JO^-}}{dt} = k_1 \cdot C_{H_2O_2} \cdot C_{J^-} + k_{-2} \cdot k_{-4} \frac{C_{J_2} \cdot C^2_{OH^-}}{k_{-2} \cdot C_{OH^-} + k_4 \cdot C_{J^-}}. \tag{6}$$

Wir finden nun $\frac{dC_{O_2}}{dt}$ folgendermassen: JO^- hat zwei und nur zwei Reaktionsmöglichkeiten (2) und (3). Die Wahrscheinlichkeit, dass er eben nach (3) reagieren soll, ist also

$$\frac{P_3}{P_2 + P_3} = \frac{k_3 \, C_{H_2O_2}}{k_3 \, C_{H_2O_2} + k_2 \, C_{H_2O}},$$

und die Geschwindigkeit der Sauerstoffentwicklung wird also

$$\left.\begin{aligned} \frac{dC_{O_2}}{dt} &= \frac{k_3 \cdot C_{H_2O_2}}{k_3 \cdot C_{H_2O_2} + k_2 \cdot C_{H_2O}} \\ &\left[k_1 \, C_{H_2O_2} \cdot C_{J^-} + k_{-2} \, k_{-4} \frac{C_{J_2} \cdot C^2_{OH^-}}{k_{-2} \cdot C_{OH^-} + k_4 \cdot C_{J^-}}\right]. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Die Geschwindigkeit der Jodbildung findet man mittels der Gleichung:

$$k_1 \cdot C_{H_2O_2} \cdot C_{J^-} = \frac{dC_{O_2}}{dt} + \frac{dC_{J_2}}{dt},$$

als Differenz

$$\left.\begin{aligned} \frac{dC_{J_2}}{dt} &= \frac{C_{H_2O_2}}{k_2 \cdot C_{H_2O_2} + k_2 \cdot C_{H_2O}} \\ &\left[k_1 \, k_2 \cdot C_{J^-} \cdot C_{H_2O} - k_{-2} \cdot k_3 \, k_{-4} \frac{C_{J_2} \cdot C^2_{OH^-}}{k_{-2} \cdot C_{OH^-} + k_4 \cdot C_{J^-}}\right]. \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

So weit man ohne eine Neuberechnung von **Abels** sehr ausgedehntem Versuchmaterial beurteilen kann, scheinen diese Gleichungen

den Versuchsresultaten sich richtig anzupassen. Wir schreiben abgekürzt:

$$k_{-2} \cdot k_{-4} \frac{C_{J_2} \cdot C_{OH^-}^2}{k_{-2} \cdot C_{OH^-} + k_4 \cdot C_{J^-}} = \alpha\,[1], \quad k_1 \cdot C_{J^-} = \beta ,$$

$$\frac{C_{H_2O_2}}{k_3\, C_{H_2O_2} + k_2\, C_{H_2O}} = \gamma .$$

Es ist also

$$\frac{dC_{O_2}}{dt} = \gamma\,[k_3 \cdot C_{H_2O_2} \cdot \beta + k_3 \cdot \alpha] ,$$

$$\frac{dC_{J_2}}{dt} = \gamma\,[k_2 \cdot C_{H_2O} \cdot \beta - k_3 \cdot \alpha] .$$

Wir bilden zuerst das Verhältnis der zwei Geschwindigkeiten

$$\frac{dC_{O_2}}{dt} : \frac{dC_{J_2}}{dt} = \delta$$

und betrachten 1. saure Lösungen ($p_{H^+} < 3$), 2. neutrale Lösungen ohne Puffer, 3. neutrale oder sehr schwach saure Lösungen mit Puffer ($p_{H^+} \sim 6$).

1. In saurer Lösung muss $k_3\,\alpha$ verschwinden und δ wird gleich

$$\frac{k_3}{k_2} \cdot \frac{C_{H_2O_2}}{C_{H_2O}} .$$

Es ist aber von vornherein wahrscheinlich, dass $k_3 < k_2$, weil (2) eine gewöhnliche Anionhydrolyse, (3) dagegen ein Oxydationsvorgang ist. Da ausserdem gewöhnlich $\frac{C_{H_2O_2}}{C_{H_2O}}$ eine kleine Zahl sein wird, verstehen wir sofort, dass in saurer Lösung ausschliesslich Jod ausgeschieden wird:

$$\frac{dC_{J_2}}{dt} = k_1 \cdot C_{H_2O_2} \cdot C_{J^-} .$$

2. In neutraler Lösung findet anfangs eine Jodausscheidung statt. Hierbei wächst aber α stark an, weil die Reaktion unter Verbrauch an Wasserstoffionen stattfindet bis $k_2\, C_{H_2O} \cdot \beta = k_3\, \alpha$, und wird von da ab Null. Wenn man andererseits Jod zugibt, kann man unter Umständen einen Verbrauch an Jod beobachten, $\frac{dC_{J_2}}{dt}$ wird negativ. Die Bruttogleichung dieser Reaktion ist

$$H_2O_2 + J_2 = 2\,H^+ + 2\,J^- + O_2 ,$$

[1] Wenn man annimmt, dass H_2O_2 mit HJO reagiert (vgl. Anmerkung S. 449), muss α im Nenner C_{OH^-} und nicht $C_{OH^-}^2$ enthalten. Das ist aber mit Abels Versuche nicht in Einklang zu bringen.

das heisst, die Wasserstoffionenkonzentration wird dadurch vergrössert, bis wiederum wegen (8) $\frac{d C_{J_2}}{dt} = 0$. In beiden Fällen wird sich also schliesslich eine Art von Gleichgewicht einstellen und

$$\frac{d C_{O_2}}{dt} = k_1 \cdot C_{H_2O_2} \cdot C_{J^-}.$$

Dieser eigentümliche Regulierungsmechanismus ist zuerst von Abel aufgefunden und näher untersucht.

3. In schwach sauren Lösungen $p_{H^+} \sim 6$ mit Puffer findet sowohl Jodausscheidung wie Sauerstoffentwicklung statt. Abel hat nun erstens gefunden, dass δ unabhängig von $C_{H_2O_2}$ ist. Auch dieses steht im Einklang mit dem oben gesagten. Wenn nämlich δ nicht sehr verschieden von 1 sein soll, müssen $k_2 C_{H_2O} \cdot \beta$ und $k_3 \alpha$ von derselben Grössenordnung sein. Da nun, nach dem oben gesagten, $k_3 \cdot C_{H_2O_2} \cdot \beta$ gegen $k_2 C_{H_2O} \cdot \beta$ sicher zu vernachlässigen ist, muss sie auch gegen $k_3 \alpha$ verschwinden.

Die Geschwindigkeit der Sauerstoffentwicklung ist nach Abel[1]) bei festgelegter p_{H^+} in sehr verwickelter Weise von p_{H^+} und der Jod- und Jodionenkonzentration abhängig, insbesondere bei Variation der Jod- und Jodionenkonzentration. Die Versuche geben doch in zwei extremen Fällen einigermassen einfache Resultate. Wenn nämlich a) $C_{J^-} \cdot C_{H^+}$ klein wird, scheint die Geschwindigkeit proportional mit

$$\frac{C_{J_3^-}}{C_{J^-}} \cdot \frac{1}{C_{H^+}} \quad \text{oder mit} \quad \frac{C_{J_3^-}}{C_{J^-}} C_{OH^-}$$

zu werden. Wenn andererseits b) $C_{J^-} \cdot C_{H^+}$ gross ist, wird eine angenäherte Proportionalität mit

$$\frac{C_{J_3^-}}{C_{J^-}^2} \cdot \frac{1}{C_{H^+}^2} \quad \text{oder} \quad \frac{C_{J_3^-}}{C_{J^-}^2} \cdot C_{OH^-}^2$$

erreicht. Wegen $C_{J_2} = K \frac{C_{J_3^-}}{C_{J^-}}$ ist das nun eben, was man nach unseren Gleichungen erwarten sollte.

Ein Vergleich mit den numerischen Daten (Abels Tabelle 115) zeigt, dass $\frac{k_{-2}}{k_4}$ sich angenähert wie 10^6, verhalten muss. Wenn man sich erinnert, dass ($\div 2$) ein Neutralisationsvorgang, (4) dagegen ein Oxydationsvorgang ist, scheint ein solches Verhältnis nicht unwahrscheinlich.

---

1) Loc. cit. (1920).

Es sei noch bemerkt, dass die von Bray und Livingstone[1]) untersuchte Reaktion zwischen HBr und H_2O_2 einen ähnlichen Mechanismus zu haben scheint. Auch hier kann sowohl eine Bildung wie auch ein Verbrauch an Br_2 stattfinden mit gleichzeitiger Sauerstoffentwicklung. Die amerikanischen Forscher haben insbesondere die sogenannte „steady state“ untersucht und gefunden, dass die Bedingung dafür, dass $\frac{dC_{Br_2}}{dt}$ Null sein soll, die folgende ist:

$$\frac{C_{Br_2}}{C^2_{H^+} \cdot C^2_{Br^-}} = R = \text{eine Konstante},$$

also eine ähnliche Bedingung wie die aus (8) abzuleitende.

Eine nähere Untersuchung der experimentellen Resultate zeigt nun aber, dass die Übereinstimmung nicht sehr gut ist, siehe insbesondere Tabelle 4 dieser Forscher.

Ich habe dann versucht, die an der Jod-Jodion-H_2O_2-Reaktion gewonnenen Resultate auch hier anzuwenden. Als Schema der Reaktion nehmen wir das folgende an:

$$\begin{array}{ccccc}
 & Br_2 + H_2O & & & \\
(4)\ + H^+ + Br^- & \uparrow\downarrow\ (-4) & & & \\
 & HOBr & \underset{(2)}{\overset{(-2)}{\rightleftarrows}} & H^+ + BrO^- & \overset{N_{Br^-}}{\longleftarrow} \\
 & \uparrow N_{HBr} & & (3)\ \downarrow\ + H_2O_2 & \\
 & & & H_2O + O_2 + Br^-. &
\end{array} \qquad (9)$$

Wir bezeichnen mit N_{HBr} und N_{Br^-} die Anzahl von primär gebildeten Molekeln $HOBr$ bzw. BrO^- und mit P_i die Wahrscheinlichkeit pro Sekunde für das Eintreten der $i$ten Reaktion. Analog dem S. 450 gesagten ist

$$N_{Br^-} + N_{HBr} = \frac{dC_{Br_2}}{dt}{}^{2)} + \frac{dC_{O_2}}{dt}.$$

Man findet dann wie oben:

$$\frac{dC_{O_2}}{dt} = \frac{P_3}{P_3 + P_2}\left[N_{Br^-} + (C_{Br_2} \cdot P_{-4} + N_{HBr})\frac{P_{-2}}{P_{-2} + P_4}\right]$$

und

$$\frac{dC_{Br_2}}{dt} = \frac{1}{P_3 + P_2}$$

$$\left[P_2(N_{Br} + N_{HBr}) + \frac{P_4 P_3}{P_{-2} + P_4} N_{HBr} - C_{Br_2} \cdot P_{-4}\frac{P_{-2}P_3}{P_{-2} + P_4}\right]$$

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 1260 (1923).

[2]) $\frac{dC_{Br_2}}{dt}$ bedeutet eigentlich die Änderung der titrimetrisch bestimmbaren Summe $C_{Br_2} + C_{BrOH} + C_{BrO^-}$.

und aus der Bedingung für „steady state“ $\frac{d C_{Br_2}}{dt} = 0$

$$P_2 (N_{Br^-} + N_{HBr}) + \frac{P_4 P_3}{P_{-2} + P_4} N_{HBr} = C_{Br_2} \cdot P_{-4} \frac{P_{-2} P_3}{P_{-2} + P_4} \cdot \quad (10)$$

Einführung der Konzentrationen gibt

$$k_2 \cdot C_{H^+} (N_{Br^-} + N_{HBr}) + \frac{k_4 k_3 \cdot C_{H^+} \cdot C_{Br^-} \cdot C_{H_2O_2}}{k_{-2} + k_4 \cdot C_{H^+} \cdot C_{Br^-}}$$
$$= k_{-2} k_{-4} k_3 \frac{C_{Br_2} \cdot C_{H_2O} \cdot C_{H_2O_2}}{k_{-2} + k_4 \cdot C_{H^+} \cdot C_{Br^-}} .$$

Nun verschwindet nach Bray N_{Br^-} beinahe vollständig gegen N_{HBr} und es ist wahrscheinlich, dass, wie bei den analogen Jodreaktionen, $k_3 \ll k_2$. Bei Einführung von $N_{HBr} = k_1 \cdot C_{H^+} \cdot C_{Br^-} \cdot C_{H_2O_2}$ ergibt sich also

$$k_1 k_2 \cdot C_{H^+}^2 \cdot C_{Br^-} = k_{-2} k_{-4} k_3 \frac{C_{Br_2} \cdot C_{H_2O}}{k_{-2} + k_4 C_{H^+} \cdot C_{Br^-}}$$

oder
$$\frac{k_4}{k_{-4}} \cdot \frac{k_1}{k_3} \cdot \frac{k_2}{k_{-2}} \left[\frac{k_{-2}}{k_4} + C_{H^+} \cdot C_{Br^-} \right] = \frac{C_{Br_2} \cdot C_{H_2O}}{C_{H^+}^2 \cdot C_{Br^-}} . \quad (11)$$

Diese Gleichung zeigt, dass die Grösse $S = \frac{C_{Br_2}}{C_{Br^-} C_{H^+}^2}$ eine lineare Funktion von $C_{H^+} \cdot C_{Br^-}$ sein soll, was auch, wie die nebenstehende Fig. 1 zeigt, gut mit den Versuchsresultaten bei grösseren Säurekonzentrationen stimmt.

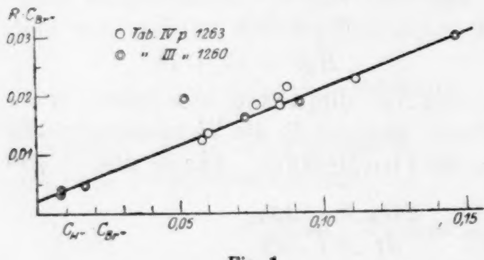


Fig. 1.

Aufgezeichnet sind die Versuche 7 bis 13 der Tabelle 3 und 10 bis 16 der Tabelle 4, die alle bei Säurekonzentrationen grösser als 0·5 norm. ausgeführt sind. Die übrigen Versuche, insbesondere die, bei welchen die Konzentration an Br^- nicht klein gegen C_{H^+} ist, geben dagegen Werte von S, die oberhalb der Kurve fallen.

Es sei noch bemerkt, dass es für die vollständige Auswertung von Bray und Livingstones Versuche selbstverständlich unerlässlich ist, kinetische Aktivitätsfaktoren[1]) einzuführen, was Livingstone und Bray auch in einer späteren Abhandlung getan haben. Mittels unseres Schema (9) ist es leicht zu übersehen, welche der Konstanten stark

[1]) Brönsted, Zeitschr. f. physik. Chemie **102**, 169 (1922).

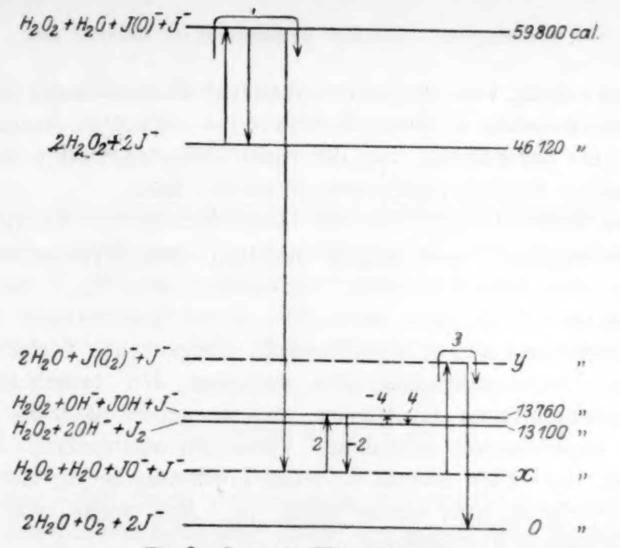


Fig. 2. Benutzte Wärmetönungen.

$J_{2\,\mathrm{fest}} + OH^- = JOH + J^-$	$-$ 5400	cal.	(Abeggs Handb.)
$J_{2\,\mathrm{aq}} + OH^- = JOH + J^-$	$-$ 650	„	(„ „)
$H_2 + J_{2\,\mathrm{fest}} = 2\,HJ$	$+$ 38410	„	(J. Thomsen)
$H_2 + {}^1/_2\,O_2 = H_2O$	$+$ 68430	„	(„)
$H_2O_2 = H_2O + {}^1/_2\,O_2$	$+$ 23060	„	(„)
Aktivierungswärme für $H_2O_2 + J^-$	$=$ 13700	„	

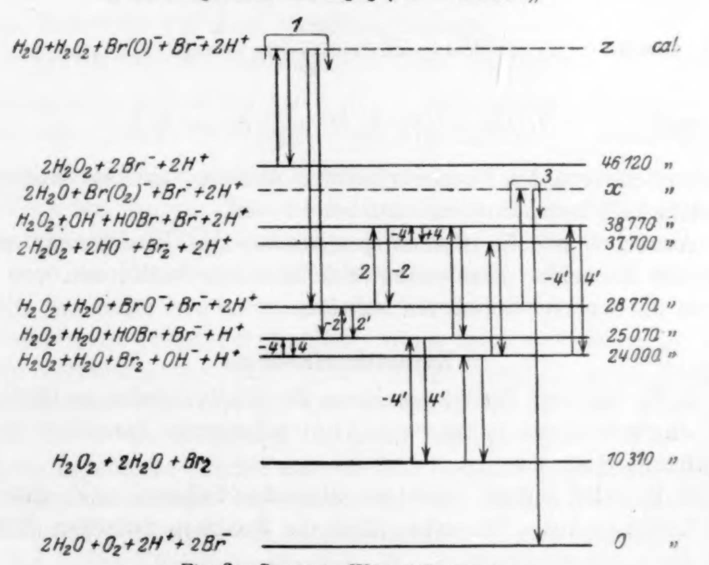


Fig. 3. Benutzte Wärmetönungen.

$Br_2{}^+{}_{(aq)}\,2\,OH^- = BrO^- + Br^- + H_2O$	$+$ 8940	cal.
$H_2O = H^+ + OH^-$	$-$ 13700	„
$Br_{2\,\mathrm{aq}} + H_2 = 2\,H^+ + 2\,Br^-$	$+$ 55680	„
$H_2 + {}^1/_2\,O_2 = H_2O$	$+$ 68430	„
$H_2O_2 = H_2O + {}^1/_2\,O_2$	$+$ 23060	„

und welche wenig von der Elektrolytkonzentration abhängig sind, wobei man nach Belieben entweder Brönstedts bekannten Ausdruck oder die von uns bevorzugten, von der Elektrolytkonzentration abhängigen Debyeschen Anhäufungsfaktoren anwenden kann.

Zum Schluss fügen wir, zur Erleichterung der Übersicht über die verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten, zwei Niveauschemata bei, die wohl ohne nähere Erklärung verständlich sind (Fig. 2 und 3). Sie sind, wie ersichtlich, ganz analog den in der Spektroskopie gebräuchlichen konstruiert und sollen sowohl die energetischen Verhältnisse wie auch die Übergangsmöglichkeiten zwischen den verschiedenartigen Molekelkombinationen illustrieren, und sie sollen natürlich vorläufig nur die experimentell gefundenen Tatsachen ausdrücken. Es ist zu bemerken, dass nicht einmal die letzte Forderung bei der Konstruktion des Br^--Schema ganz streng erfüllt ist. Man weiss nämlich noch nicht, ob sowohl die Reaktion

$$BrO^- + H_2O \underset{(-2)}{\overset{(2)}{\rightleftarrows}} HBrO + OH^-$$

wie auch

$$BrO^- + H^+ \underset{(-2')}{\overset{(2')}{\rightleftarrows}} HBrO$$

bzw. sowohl

$$HOBr + Br^- \underset{(-4)}{\overset{(4)}{\rightleftarrows}} Br_2 + OH^-$$

wie auch

$$HOBr + Br^- + H^+ \underset{(-4')}{\overset{(4')}{\rightleftarrows}} Br_2 + H_2O$$

oder welche von den Paaren wirklich stattfinden, weil sie wegen ihrer Schnelligkeit nicht kinetisch untersucht sind.

Ähnliches gilt für die entsprechenden Jod-Reaktionen, wo uns aber die in beiden Richtungen bimolekularen Reaktionen von vornherein die wahrscheinlicheren scheinen.

Zusammenfassung.

1. Es wird ein Reaktionsschema für die Jod-Jodionen-H_2O_2-Reaktion angegeben, das mit den von Abel gefundenen Tatsachen in Übereinstimmung ist.

2. Es wird gezeigt, dass ein ähnliches Schema auch mit Bray und Livingstones Versuchen über die Reaktion zwischen HBr, Br_2 und H_2O_2 übereinstimmt.

Kopenhagen, Universitets kemiske Laboratorium.

Juni 1925.

Über die thermodynamischen Potentialunterschiede an der Grenze zweier flüssigen Phasen. II.

Von

Serg. Wosnessensky.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 7. 25.)

Im ersten Teil dieser Arbeit[1]) sind wir zum Schlusse gekommen, dass die elektromotorische Kraft (EMK) der chemischen Ketten bei veränderlichen Konzentrationen der zwischen zwei unmischbaren flüssigen Phasen verteilten Elektrolyte sich entweder vergrössern oder vermindern, oder schliesslich konstant bleiben kann. Dieses hängt von der Verteilungsformel, welche für den betreffenden Elektrolyten gültig ist, ab, sowie auch von dem Einfluss, welchen der andere in der Kette vorhandene Elektrolyt auf diese Verteilung ausübt.

Die Ergebnisse der Messungen der EMK der Kette:

± *N*-Kalomel-elektrode	*KCl* + Salicyl-säure im Wasser	*KCl* + Salicylsäure im Amylalkohol	*N*-Kalomel- ± elektrode,

in der *KCl* und Salicylsäure in verschiedenen Konzentrationen gebraucht werden, zeigen, dass die Salicylsäure schon bei ganz geringen Konzentrationen die Stromrichtung der Kette mit *KCl* umwandelt. Dabei wird die Wirkung des *KCl* und der Salicylsäure bei Erregung der EMK der Kette nicht summarisch addiert.

Dieses wird leicht verständlich, wenn man berücksichtigt, dass bei der Verteilung der Elektrolytmischung zwischen zwei flüssigen Phasen der eine Elektrolyt auf die Verteilung des anderen wirkt, und die EMK durch die endgültige Verteilung bedingt wird.

Diese Ergebnisse führten uns zu dem Gedanken, dass die Bildung eines neuen chemischen Individuums, welches bei der Wechselwirkung zweier verteilter Elektrolyten entstehen kann, in gewissen Fällen den Gang der Kurve EMK-Konzentration des einen Elektrolyten, bei der konstanten Konzentration des anderen, irgendwie beeinflussen muss.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **105**, 115 (1925).

Um diese Voraussetzung zu prüfen, wurden die Messungen der EMK der folgenden Ketten vorgenommen:

N-Kalomel-elektrode	H_3PO_4 (50 Millimol/Liter) + x Millimol KOH im Wasser	$H_3PO_4 + KOH$ im Amylalkohol	KCl	N-Kalomel-elektrode
π_1	π_2	π_3	π_4	

und

N-Kalomel-elektrode	Zitronensäure (50 Millimol/Liter) + x Millimol KOH im Wasser	Zitronensäure + KOH im Amylalkohol	KCl	N-Kalomel-elektrode
π_1	π_2	π_3	π_4	

Hier bedeuten π_1 und π_3 Diffusionspotentiale im Wasser und im Amylalkohol, die entgegengesetzte Richtung haben; π_4 den Potentialunterschied an der Grenze zweier Phasen, welcher in allen Ketten konstant bleibt; π_2 den Potentialunterschied an der Grenze zweier Phasen beim Verteilungsgleichgewicht der Elektrolytmischung, welcher von der Konzentration der Elektrolyten abhängt.

Die Bedingungen des Experiments und die Messungsmethode sind dieselben, welche im ersten Teil dieser Arbeit beschrieben worden sind (nach dem Schema 1).

Die Resultate unserer Versuche sind in den Tabellen 1 und 2 gegeben und auf der Fig. 1 und 2 dargestellt.

Tabelle 1 $H_3PO_4 + KOH$.

Konzentration von		E	Stromrichtung
H_3PO_4	KOH		
50	—	61	—Wasser | Amylalkohol +
50	5	47	„
50	10	41	„
50	15	38	„
50	20	26	„
50	25	20	„
50	30	23	„
50	35	27	„
50	40	18	„
50	45	16	„
50	50	22	„
50	60	12	„
50	80	9	„
50	90	9	„
50	100	9	„

Die punktierten Linien (Fig. 1 und 2) entsprechen den Alkalimengen, welche zur Bildung der primären, sekundären und tertiären Salze der Säuren nötig sind.

Unsere Ergebnisse stimmen mit der vorstehenden Voraussetzung völlig überein: die Bildung der primären, sekundären und tertiären Salze der verbrauchten Säuren wird durch maximale Werte der EMK charakterisiert; beim Überschuss an Alkali nach der Bildung des tertiären Salzes sinkt die EMK der Ketten und bleibt konstant, ohne von weiteren Alkalizusätzen beeinflusst zu werden.

Unsere Kurven sind den bekannten Kurven: Physikalische Eigenschaften | Zusammensetzung der Systeme aus zwei Komponenten, durchaus ähnlich. Parallel wurden die mit oberflächenaktiven Elektrolytlösungen, nämlich von Buttersäure und Valeriansäure, zusammengesetzte Ketten gemessen.

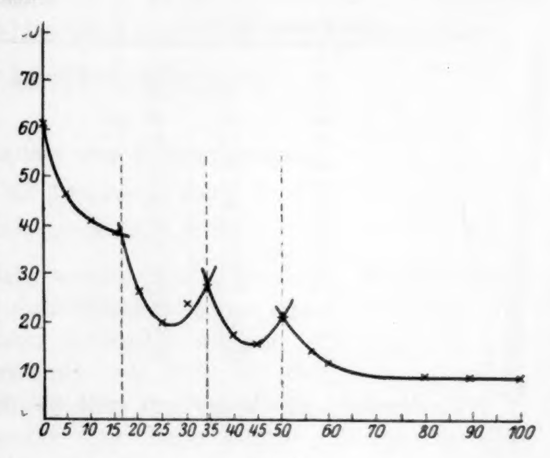


Fig. 1.

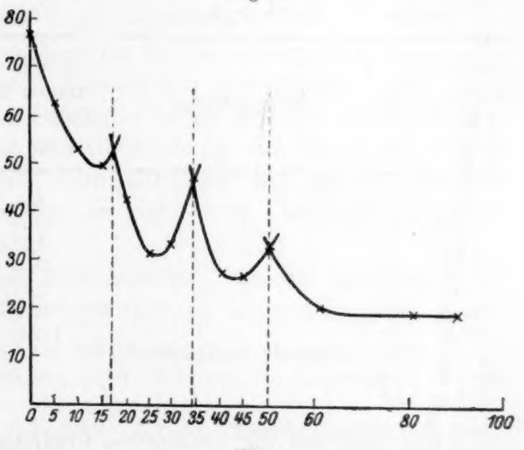


Fig. 2.

Schematisch lässt sich diese Kette folgenderweise darstellen:

— N-Kalomel-elektrode	$NKCl$ + x-Säure im Wasser	Amylalkohol mit $NKCl$ im Gleichgewicht	N-Kalomel-elektrode +

Es ist leicht zu ersehen, dass wir bei der Abwesenheit der Säuren eine Konzentrationskette mit KCl haben, deren EMK gleich Null ist.

Tabelle 2. Zitronensäure + KOH.

Konzentration von		E	Stromrichtung
Zitronens.	KOH		
50	—	76	—Wasser | Amylalkohol+
50	5	63	"
50	10	53	"
50	15	49	"
50	20	43	"
50	25	31	"
50	30	33	"
50	35	47	"
50	40	28	"
50	45	26	"
50	50	32	"
50	60	20	"
50	80	20	"
50	100	20	"

Die Resultate der Messungen sind in den Tabellen 3 und 4 angeführt.

Tabelle 3. Buttersäure.

Konzentration in Millimol/Liter (x)	E	Stromrichtung
0	0	—
7·9	0	—
23·8	0	—
39·7	0	—
79·4	0	—
158·8	0	—
397·0	0	—
476·4	2·0	—Wasser | Amylalkohol +
555·8	3·5	"
595·5	5·1	"

Tabelle 4. Valeriansäure.

Konzentration in Millimol/Liter (x)	E	Stromrichtung
7·5	0	
15·0	0	
30·0	0	
45·0	0	
75·0	0	
90.0	0	
112·5	0	

Ohne hier auf die erhaltenen Ergebnisse näher einzugehen, beschränken wir uns mit dem Hinweis, dass nur die Buttersäure bei starken Konzentrationen eine kleine EMK der Kette erregt.

Moskau, Technische Hochschule.
Juli 1925.

Über die Dissoziationskonstanten organischer Molekülverbindungen [1].

Von

H. v. Halban und E. Zimpelmann.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 9. 8. 25.)

Die Dissoziationsgleichgewichte rein organischer Molekülverbindungen sind bisher fast ausschliesslich durch ihre Verknüpfung mit heterogenen Gleichgewichten untersucht worden. Während die Aufnahme von Schmelzdiagrammen mit Hilfe der thermischen Analyse nur zu einer angenäherten Kenntnis des Dissoziationsgleichgewichts in der Schmelze führt [2], konnte eine Reihe solcher Gleichgewichte in organischen Lösungsmitteln mit grösserer Genauigkeit auf Grund von Löslichkeitsbestimmungen untersucht werden [3].

Die Anwendbarkeit dieser Methode ist aber naturgemäss beschränkt auf Fälle, wo die in Betracht kommenden Löslichkeiten nicht allzu gross sind. Und wenn die beteiligten Stoffe bei der Untersuchungstemperatur flüssig sind, lässt sie sich überhaupt nicht anwenden. Auch ist die erreichbare Genauigkeit nicht sehr gross, weil man die erforderlichen Grössen als Differenz der an sich schon nicht sehr genau ermittelten Löslichkeiten erhält.

Von den physikalischen Eigenschaften, welche die Möglichkeit bieten, die Lage solcher Gleichgewichte zu bestimmen, kommt vor

---

[1]) Die vorliegende Veröffentlichung stellt einen Auszug aus einem Teil der Dissertation von E. Zimpelmann, Würzburg, April 1924 dar. Die Untersuchung war im Dezember 1923 abgeschlossen.

[2]) R. Kremann, W. M. **25**, 1215 (1904); Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 259 (1906); H. W. B. Roozeboom und A. H. W. Aten, Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 449 (1905).

[3]) R. Behrend, Zeitschr. f. physik. Chemie **15**, 183 (1894); R. Luther und A. Leubner, Journ. f. prakt. Chemie **85**, 314 (1912); F. S. Granger und J. M. Nelson, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 1401 (1921); O. Dimroth, Lieb. Ann. **438**, 58 (1924); O. Dimroth und C. Bamberger, Lieb. Ann. **438**, 67 (1924). Auch mit Hilfe kryoskopischer Messungen wurden Konstanten solcher Gleichgewichte ermittelt. Vergleiche H. A. Torrey und H. Hardenbergh, Amer. Chem. Journ. **33**, 167 (1905); E. Bamberger, Ber. **39**, 105 (1906) und besonders die kürzlich erschienene Arbeit von F. S. Brown, Journ. Chem. Soc. **127**, 345 (1925). Aus den dort gegebenen Daten ist zu ersehen, dass die Abweichung der einzelnen Werte vom Mittel 15% erreicht.

allem die Lichtabsorption in Betracht, die bei der Bildung der Verbindung oft eine sehr grosse Änderung erleidet. Tatsächlich sind ja die meisten dieser Verbindungen zuerst durch die auffallende Farbenreaktion bemerkt worden.

Dass die exakte Bestimmung der Konstanten derartiger Gleichgewichte bisher auf optischem Wege nicht durchgeführt wurde, liegt wohl daran, dass die hierzu erforderliche Genauigkeit von den bisher herangezogenen Methoden, vor allem der kolorimetrischen und der spektrographischen[1]) nicht erreicht wird. Denn die Ermittlung der Lage eines Gleichgewichts aus der relativen Veränderung einer Eigenschaft mit der Änderung der Konzentration stellt an die Genauigkeit der Messungen stets sehr hohe Anforderungen[2]).

Um zu zeigen, wie sich Fehler der Messung im Resultat auswirken, betrachten wir den einfachsten Fall, dass eine binäre Verbindung in einem Spektralgebiet, in welchem die Komponenten nur sehr schwach absorbieren, sehr stark absorbiert, so dass man die Absorption der Komponenten neben derjenigen der Verbindung vernachlässigen kann[3]). Dann ist $E_1 = \varepsilon c_1 (1 - \alpha_1)$ und $E_2 = \varepsilon c_2 (1 - \alpha_2)$, wo E_1 bzw. E_2 die Extinktion, bezogen auf die Schichtdicke 1 einer Lösung der Konzentration c_1 bzw. c_2 und ε den molekularen Extinktionskoeffizienten der Verbindung bedeuten. Andererseits gilt

$$\frac{\alpha_1^2}{1-\alpha_1} c_1 = \frac{\alpha_2^2}{1-\alpha_2} c_2 = K,$$

daher, wenn wir $\frac{E_1}{E_2} = u$ und $\frac{c_2}{c_1} = v$ setzen

$$\alpha_1 = \frac{uv - 1}{\sqrt{uv} - 1}. \tag{1}$$

---

[1]) Vgl. S. Skraup und L. Freundlich, Lieb. Ann. **431**, 243 (1923) bzw. G. Scheibe, F. May und H. Fischer, Ber. **57**, 1330 (1924). Der Wert derartiger Bestimmungen für Zwecke, bei denen keine grosse Genauigkeit erforderlich ist, wie z. B. für den Vergleich von sehr verschiedenen Affinitäten, soll natürlich durchaus nicht bestritten werden.

[2]) Vgl. V. Rothmund und C. Drucker, Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 827 (1903); H. v. Halban und W. Hecht, Zeitschr. f. Elektrochemie **24**, 65 (1918).

[3]) Ist die Lichtabsorption der Komponenten neben derjenigen der Verbindung nicht zu vernachlässigen, werden an die Genauigkeit der Methode noch grössere Anforderungen gestellt. Bezeichnet man mit ε_A und ε_B die molekularen Extinktionskoeffizienten der Komponenten, erhält man:

$$\alpha_1 = \frac{E_1 c_2 - E_2 c_1}{c_1 \sqrt{(E_1 - \varepsilon_A c_1 - \varepsilon_B c_1)(E_2 - \varepsilon_A c_2 - \varepsilon_B c_2)} - c_1 (E_2 - \varepsilon_A c_2 - \varepsilon_B c_2)}.$$

Man kann aber, wenn die Lichtabsorption der Komponenten immerhin wesentlich geringer ist als diejenige der Verbindung, schneller durch ein Näherungsverfahren zum

Durch Differenzieren und Umformen folgt

$$\left(\frac{\delta\alpha}{\alpha}\right)_u + \left(\frac{\delta\alpha}{\alpha}\right)_v = \left(\frac{uv}{uv-1} - \frac{u+\sqrt{u}}{2(u-1)}\right)\frac{du}{u} + \frac{uv}{uv-1}\cdot\frac{dv}{v}.$$

Nennen wir den relativen Fehler von α f_α, den von u f_u und den von v f_v, dann lautet die Gleichung

$$f_\alpha = \left(\frac{uv}{uv-1}\right)(f_u + f_v) - \frac{u+\sqrt{u}}{2(u-1)}\cdot f_u. \quad (2)$$

Aus dieser Gleichung geht hervor, dass f_α noch von den Absolutwerten von u und v abhängt. Bei gegebenem f_u und f_v wird f_α um so grösser, je mehr sich u und uv dem Werte 1 nähern. Das ist um so mehr der Fall, je kleiner der Unterschied zwischen den Konzentrationen der verglichenen Lösungen und je kleiner K, bzw. α sind. Man muss also mit möglichst verschiedenen Konzentrationen arbeiten. Ausserdem lassen sich grosse Dissoziationsgrade genauer ermitteln, wobei aber nicht übersehen werden darf, dass mit wachsendem α der einem gegebenen f_α entsprechende relative Fehler von K wächst, da

$$f_K = f_\alpha \frac{2-\alpha}{1-\alpha}.$$

Um einen Überblick über die je nach der Genauigkeit der verwendeten Methoden erreichbare Genauigkeit von α und K zu geben, wurden in Tabelle 1 für verschiedene, im Verlaufe unserer Untersuchung vorgekommene Werte von u und v die Werte von f_α und f_K zusammengestellt, wobei angenommen wurde, dass das Verhältnis der Konzentrationen zweier Lösungen mit einer Genauigkeit von 2‰ angegeben werden konnte. Für f_v wurde also stets der Wert 0·002 verwendet.

Für f_u wurden der Reihe nach die Werte 0·003, 0·005, 0·01 und 0·05 eingesetzt. Es ergibt sich so, dass eine optische Methode, welche das Verhältnis der Extinktion zweier Lösungen nur mit einer Genauigkeit von 5% zu ermitteln gestattet, zur quantitativen Bestimmung der Dissoziationskonstante ungeeignet ist, da Fehler von 50% und mehr in der Konstante dadurch entstehen können. Erst wenn die Extink-

---

Ziel kommen, bei welchem sich auch die Messungsfehler nicht so stark auswirken. Man berechnet zunächst α_1 nach Formel (1), dann aus diesem Wert von α_1, ε_A und ε_B eine Korrektur für E_1 und aus dieser nochmals α_1. Der durch diese Vereinfachung verursachte relative Fehler von α ist $p^2\cdot\frac{1-\alpha}{\alpha}$, wo $p = \frac{\varepsilon_A + \varepsilon_B}{\varepsilon}$. Für mittlere Werte von α kann das Näherungsverfahren also angewendet werden, wenn $(\varepsilon_A + \varepsilon_B)$ nicht mehr als einige Prozente von ε beträgt.

tionsmessungen mit keinem grösseren Fehler als 0·5% behaftet sind, kann man die Dissoziationskonstante mit befriedigender Genauigkeit bestimmen, und um etwa die Genauigkeit zu erreichen, mit der die Dissoziationskonstanten schwacher Elektrolyte mit Hilfe der Leitfähigkeitsmessung ermittelt werden, muss man den Fehler der Extinktionsmessung noch weiter herunterdrücken. Damit scheiden sowohl die Kolorimetrie als auch die Spektrographie aus, und von den bisher üblichen Methoden käme nur die Spektrophotometrie, und auch diese nur unter günstigsten Bedingungen in Betracht[1].

Dies gilt besonders dann, wenn man aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten die Wärmetönung der Bildung der Verbindung berechnen will. Für diesen Zweck sind auch die aus Löslichkeitsbestimmungen abgeleiteten Dissoziationskonstanten zu ungenau. Die Wärmetönung ist gegeben durch

$$u = \frac{4{\cdot}571\,(\log K_1 - \log K_2)}{T_1 - T_2} \cdot T_1 T_2,$$

ihr relativer Fehler durch

$$f_u = \frac{0{\cdot}4343}{\log \frac{K_1}{K_2}}\,(f_{K_1} + f_{K_2}).$$

Ist $\log \frac{K_1}{K_2} < 0{\cdot}4343$, so wird der relative Fehler von U grösser als die Summe der relativen Fehler der Dissoziationskonstanten. Da aus verschiedenen Gründen (siehe unten) nur verhältnismässig kleine Temperaturintervalle in Betracht kommen, war das immer der Fall. Bei den von uns untersuchten Beispielen variierte $\frac{K_1}{K_2}$ zwischen 1·11 und 1·42, und dementsprechend ist der relative Fehler von U 9·5 bis 2·9 mal so gross wie die Summe der relativen Fehler der Dissoziationskonstanten. Die Anforderungen an die Genauigkeit der Messungen sind also sehr gross. Auf Grund der in Tabelle 1 gegebenen Daten gelangt man zu dem Ergebnis, dass selbst eine Methode, bei der

[1]) Anders liegt die Sache natürlich, wenn die Gleichgewichtskonstante nicht aus der relativen Änderung der Lichtabsorption ermittelt werden muss, d. h. also, wenn sich die Lichtabsorption der Verbindung sowohl als der Komponenten unabhängig ermitteln lassen. Vgl. z. B.: G. F. Hüttig, Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 172 (1914); J. Hildebrand, Zeitschr. f. Elektrochemie **14**, 349 (1908); F. Weigert, Ber. **49**, 1528 (1916); A. Thiel, A. Dassler und F. Wülfken, Fortschritte der Chemie, Phys. u. phys. Chemie **18**, Heft 3 (1924); H. v. Halban und L. Ebert, Zeitschr. f. physik. Chemie **112**, 359 (1924).

$f_u = 0.005$, U nur der Grössenordnung nach zu ermitteln gestattet. Sind, was bei den von uns untersuchten Beispielen immer der Fall war, die Werte von K Mittel aus fünf Einzelwerten, so ergibt sich, auf Grund von Tabelle 1, für U bei einem $f_u = 0.003$ der relative Fehler von U je nach dem Wert von $\frac{K_1}{K_2}$ (innerhalb der oben angegebenen Grenzen) zu 13 bis 41%. Soll also die Wärmetönung mit einigermassen befriedigender Genauigkeit bestimmt werden, müssen die Extinktionen mit einem Fehler von höchstens 0.2% ermittelt werden.

Tabelle 1.

u	v	α	$f_u = 0.003$		$f_u = 0.005$		$f_u = 0.01$		$f_u = 0.05$	
			$f_\alpha \cdot 10^2$	$f_K \cdot 10^2$	$f_\alpha \cdot 10^2$	$f_K \cdot 10^2$	$f_\alpha \cdot 10^2$	$f_K \cdot 10^2$	$f_\alpha \cdot 10^2$	$f_K \cdot 10^2$
1.66	0.75	0.854	1.86	14.7	2.4	19	3.8	30	15	118
3.20	0.50	0.762	0.99	5.1	1.3	6.8	2.0	10.4	8.2	43
6.45	0.33	0.732	0.72	3.4	0.90	4.3	1.3	6.2	5.7	27
61.0	0.10	0.749	0.43	2.2	0.55	2.8	0.90	4.5	3.6	18

Von den bisher angewandten Methoden genügen nur die photoelektrischen Kompensationsmethoden dieser Anforderung[1]).

Wir haben deshalb die Dissoziationskonstanten einiger typischer, organischer Molekülverbindungen mit Hilfe der photoelektrischen Einzellenanordnung ermittelt.

Die Kenntnis der Gleichgewichtskonstanten und der Extinktionen gestattet natürlich, die wahren Extinktionskoeffizienten, bzw. die wahren Absorptionsspektren der Verbindung zu ermitteln.

Die Kenntnis der wahren Extinktionskoeffizienten gibt dann die Möglichkeit, die Konzentration der Verbindung in einer beliebigen Lösung (in dem betreffenden Lösungsmittel) durch eine einzige Extinktionsmessung zu bestimmen und, da die Lichtabsorption von der Temperatur verhältnismässig wenig beeinflusst wird, kann man nun die Lage des Gleichgewichts bei beliebiger Temperatur direkt durch eine solche Bestimmung feststellen[2]).

---

[1]) E. Meyer und H. Rosenberg, Vierteljahresschr. d. astron. Ges. **48**, 3 (1913); H. v. Halban und H. Geigel, Zeitschr. f. physik. Chemie **96**, 214 (1920); H. Rosenberg, Zeitschr. f. Physik **7**, 18 (1921); H. v. Halban und K. Siedentopf, Zeitschr. f. physik. Chemie **100**, 208 (1922).

[2]) Die so ermittelten Dissoziationskonstanten sind aber wegen der Vernachlässigung des, wenn auch kleinen, Einflusses der Temperatur auf die Lichtabsorption ihrem absoluten Werte nach nicht ganz so genau, wie die aus der Abhängigkeit der Extinktion von der Konzentration abgeleiteten.

Auch kann man die Löslichkeit der Verbindung nun direkt so genau bestimmen, als sich Löslichkeiten überhaupt bestimmen lassen, d. h. die Genauigkeit einer solchen Bestimmung hängt nur davon ab, wie genau das Sättigungsgleichgewicht erreicht ist.

Experimenteller Teil.

Wir benutzten zu unseren Messungen die nicht wesentlich geänderte photoelektrische Einzellenanordnung, die H. v. Halban und H. Geigel[1]) beschrieben haben. Statt des Zeiss-Monochromators benutzten wir einen einfachen Monochromator von C. Leiss[2]) mit viel grösserer Lichtstärke aber geringerer Dispersion. Das Elster-Geitelsche Elektrometer war durch ein Wulffsches Einfadenelektrometer ersetzt worden, die Xylolwiderstände durch einen Krügerschen Platin-Bernsteinwiderstand.

Die Ausführung der Messungen gestaltete sich so, dass die Extinktion der Lösung der Verbindung bei einer Anzahl verschiedener Konzentrationen bestimmt wurde. Aus den Werten für je zwei Konzentrationen kann man dann nach Formel (1) den Dissoziationsgrad bei diesen Konzentrationen berechnen. Um in das aus der Fehlergleichung (2) folgende günstige Gebiet zu kommen, benutzten wir zum Berechnen als kleinstes Konzentrationsverhältnis 1:3. Nach oben war das Verhältnis durch die verwendbaren Schichtdicken auf etwa 1:10 begrenzt, weil vermieden werden musste, mit merklich verschiedenen Extinktionen zu arbeiten.

Wie aus der Formel (1) zu ersehen ist, braucht für die Berechnung von α die absolute Konzentration nicht bekannt zu sein, sondern lediglich das Verhältnis der Konzentrationen. Erstere kommt erst bei der Berechnung der Konstanten als Faktor herein. Ein Fehler in der Konzentration der Urlösung verursacht also nur einen gleichgrossen Fehler in der Konstanten. Da diese Konzentration sich leicht auf 1 bis 2‰ genau herstellen lässt (es handelt sich immer um mehrere Gramm Substanz in 50 cm^3), ist ein nennenswerter Fehler von dieser Seite her nicht zu erwarten.

Eine grössere Rolle spielt der beim Herstellen der verschiedenen Verdünnungen der Urlösung entstehende Fehler, denn dies ist der Fehler f_v der Fehlergleichung. Da nur das Konzentrationsverhältnis in Rechnung tritt, brauchen die verwendeten Pipetten nicht absolut richtig zu sein, sie müssen nur unter sich übereinstimmen. Es genügt also, wenn sie mit Wasser geeicht sind. (Die Verdünnungen wurden nur mit Pipetten hergestellt!)

Auch bei den Extinktionen braucht nur das Verhältnis bekannt zu sein. Doch konnte dieser Vorteil bis jetzt nicht ausgenutzt werden. Vielleicht ist dies bei Messungen mit dem Graukeil[3]) möglich. Ist die Apparatur frei von Störungen, so hat man mit einem Messfehler von 0·2 bis höchstens 0·5% der Extinktion zu rechnen.

Merkliche Fehler in der Extinktion können durch unreines Licht entstehen. Wir suchten dies durch einen möglichst engen Spalt (in der Regel 0·1 mm) zu vermeiden und konnten bei zu diesem Zweck unternommenen Versuchen keine Abweichungen (ausserhalb der Messfehler) vom Lambertschen Gesetz finden, wenn es sich nicht um eine steil ansteigende Stelle der Absorptionskurve handelte. Ein anderes Mittel, um

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **96**, 214 (1921).

[2]) Zeitschr. f. Physik **9**, 203 (1922).

[3]) Vgl. H. v. Halban und K. Siedentopf, Zeitschr. f. physik. Chemie **100**, 208 (1922).

Fehler von dieser Seite auszuschalten, bestand darin, dass wir durch passende Wahl der Schichtdicken immer möglichst gleich grosse Extinktionen für die verschiedenen Lösungen zu erhalten suchten, weil dann natürlich die Reinheit des Lichts keine Rolle mehr spielt[1]).

Die Dissoziationskonstanten der von uns untersuchten Molekülverbindungen zeigen eine recht merkliche Abhängigkeit von der Temperatur, und um innerhalb der durch unser Messverfahren gegebenen Genauigkeit zu bleiben, war es notwendig, die Temperatur auf etwa 0·2° genau konstant zu halten. Zu diesem Zweck benutzten wir einen elektrisch heizbaren Luftthermostaten[2]), in den sämtliche Tröge vor der Messung gebracht wurden und während derselben verblieben. Mit Hilfe dieses Thermostaten konnten wir auch Messungen bei Temperaturen bis 25° über Zimmertemperatur vornehmen. Die Schwankungen bei Zimmertemperatur betrugen meistens weniger als 0·1°. Bei höheren Temperaturen musste man mit Schwankungen von 0·2 bis 0·3° rechnen[3]). Doch war dies für unsere Zwecke vollkommen genügend, denn wie eine Rechnung für den Fall des Anthrazenpikrats (grösste gefundene Wärmetönung) zeigt, ändert sich bei einer Temperaturschwankung von 1° die Konstante um 1·5%. Immerhin zeigen unsere Messungen bei höherer Temperatur etwas grössere Fehler, was aber auch zum Teil auf Änderungen in der Konzentration durch Verdunstung zurückzuführen ist.

Bei den Konstanten, die bei höherer Temperatur gemessen wurden, d. h. bei einer Temperatur, die wesentlich verschieden war von der, bei der die Lösung hergestellt worden war, ist noch eine Korrektur anzubringen, die die Änderung der Konzentration durch die Ausdehnung der Lösung berücksichtigt. Die α-Werte werden durch diesen Umstand nicht berührt, da sie ja nur vom Konzentrationsverhältnis abhängen, das ja dadurch nicht geändert wird. Erst die Konstanten enthalten die absolute Konzentration als Faktor. Da die Änderung für alle Konstanten gleich gross ist (d. h. den gleichen Prozentsatz beträgt), genügt es, wenn die Korrektur erst beim Mittelwert angebracht wird.

Die Ausdehnungskoeffizienten von Tetrachloräthan und Chloroform sind sehr nahe gleich 0·001. Die Konzentrationen sind also pro Grad Temperaturerhöhung um 1‰ zu verkleinern, was eine Erniedrigung der Konstanten um denselben Prozentsatz zur Folge hat.

Recht erhebliche Fehlerquellen können in der Natur der verwendeten Substanzen liegen. Nicht bloss der Grad von Reinheit, in dem sich die meisten organischen Stoffe und Lösungsmittel erhalten lassen, ist oft sehr begrenzt, sondern auch ihre Unveränderlichkeit. Wir haben verhältnismässig sehr wenige Stoffe gefunden, deren Lösungen optisch auch nur wenige Tage unverändert bleiben. So konnten z. B. die meisten Amine

---

[1]) Wo Schlüsse aus Abweichungen vom Beerschen Gesetz gezogen werden sollen, muss stets dafür Sorge getragen werden, dass solche nicht durch Abweichungen vom Lambertschen Gesetz vorgetäuscht werden. Am sichersten ist es deshalb, stets bei möglichst konstanter Extinktion zu arbeiten. Überraschend grosse Abweichungen vom Beerschen Gesetz, die sich in einzelnen Veröffentlichungen finden, dürften auf die Vernachlässigung dieser Vorsichtsmassregel zurückzuführen sein.

[2]) Ein Flüssigkeitsthermostat kommt nicht in Betracht, weil die unvermeidlichen Schlieren viel zu grosse Fehler bedingen würden.

[3]) Bezüglich der Einzelheiten sei auf die Dissertation verwiesen. Der Thermostat war nicht mit einem Regulator versehen, sondern es wurde bei der Temperatur gearbeitet, die sich stationär einstellte.

wegen ihrer Empfindlichkeit gegen Licht und Sauerstoff von vornherein nicht zur Untersuchung herangezogen werden, weil sie in verhältnismässig kurzer Zeit eine sichtbare Veränderung erlitten. Schwach basische Amine zeigten diese Erscheinung zwar nicht, gaben aber trotzdem fallende Gleichgewichtskonstanten. Eine Erklärung für dieses Verhalten konnte nicht gefunden werden.

m-Dinitrobenzol, *s*-Trinitrobenzol, aromatische Kohlenwasserstoffe konnten nicht nur sehr rein erhalten werden, sondern erwiesen sich auch als praktisch unveränderlich, ebenso die damit erhaltenen Molekülverbindungen. Auch mit den von uns benutzten Lösungsmitteln Chloroform und Tetrachloräthan haben wir gute Erfahrungen gemacht, doch werden bei vielen anderen organischen Lösungsmitteln die Verhältnisse nicht so günstig liegen.

Mit Pikrinsäure hatten wir anfangs Schwierigkeiten. Spuren von Feuchtigkeit und Alkali (aus den Gläsern) können die Absorption ihrer Lösungen wie auch ihr ganzes Verhalten bedeutend ändern. Nur durch peinlich sauberes Arbeiten konnten wir bei Pikrinsäureverbindungen gute Resultate erhalten.

Besondere Sorgfalt wurde darauf verwendet, die Tröge reproduzierbar in den Lichtweg zu bringen. Dies ist sehr wesentlich, wenn man die Tröge vor den Monochromator bringen muss. Da einerseits das Lichtbündel sehr schmal und die Insensitätsverteilung in demselben eine sehr ungleichmässige ist, andererseits der Monochromatorspalt in den meisten Fällen sehr eng sein muss ($<$0·1 mm), genügt eine ganz minimale Ablenkung der Strahlen von ihrer ursprünglichen Richtung, um die in den Monochromator gelangende Lichtmenge wesentlich zu ändern. Unmerkliche Verschiebungen des Troges können wesentliche Fehler zur Folge haben.

Folgende einfache Anordnung genügte für gewöhnlich. In eine eiserne Grundplatte waren sechs parallele, einige Millimeter tiefe Führungsnuten eingefräst. In diese Führungen passten genau Eisenplättchen, auf die die Tröge aufgekittet waren. An der vorderen Querseite der Platte war ein kleiner Eisenstreifen angeschraubt, der etwas über die Platte hinausragte und als Anschlag diente. Dies bewährte sich recht gut und nur bei sehr genauen Messungen musste noch etwas anders vorgegangen werden.

Prinzipiell ist nämlich eine solche reproduzierbare Trogstellung nur für die zwei aufeinanderfolgenden Messungen der Lösung und des Lösungsmittels erforderlich. Eine Änderung der Trogstellung beim Ersatz des einen durch das andere ist aber vollkommen zu vermeiden, wenn man den Trog gar nicht aus seiner Lage bringt, bzw. berührt, sondern das Entleeren und Auffüllen mit Pipetten ausführt. Hierzu wurde der Trog mit der Lösung vor der Messung in der Rinne mit Kollodium festgekittet, nach dem Messen der Lösung mit einer Hahnpipette entleert, durch etwa 6 maliges Auffüllen und wieder Entleeren mit Lösungsmittel gespült und dann dieses gemessen. Dieses Verfahren erfordert einen kleinen Mehrverbrauch an Lösungsmittel, ist aber nach einiger Gewöhnung kaum umständlicher als das Füllen und Spülen des Trogs ausserhalb des Kastens. Sein Vorteil ist, dass die erwähnte, solche Schwierigkeiten machende Fehlerquelle überhaupt vermieden ist.

Im allgemeinen genügte ein 5—6 maliges Auffüllen der Tröge und Entleeren derselben, um jede messbare Spur des gelösten Körpers zu entfernen, wie des öfteren nachgeprüft worden ist. Doch möchten wir nicht versäumen auf eine gefährliche Fehlerquelle hinzuweisen, die in Erscheinung treten kann, wenn man z. B. pikrinsäurehaltige Lösungen in Chloroform und ähnlichen Lösungsmitteln in Uviolglaströgen misst. Das alkalireiche Uviolglas kann nämlich Pikrinsäure adsorbieren. Diese adsorbierte Pikrin-

säure kann durch noch so oftes Nachspülen mit dem Lösungsmittel nicht entfernt werden. Spült man aber dann mit Alkohol, der die Adsorption aufhebt (oder vielleicht das gebildete Alkalisalz auflöst), so färbt sich dieser gelb[1]). Dass der Fehler in $\frac{J_0}{J}$ dadurch recht beträchtlich werden kann, zeigt nachfolgende Messung an einem Trog, der eine Anthracenpikratlösung in Chloroform enthalten hatte und mit einem anderen Trog (J_v) verglichen wurde. Nach 5 maligem Spülen mit Chloroform war $\frac{J_v}{J} = 1{\cdot}032$. Weiteres Spülen änderte diesen Wert nicht. Nun wurde zweimal mit Alkohol gespült und wieder mit Chloroform aufgefüllt. Jetzt war $\frac{J_v}{J} = 1{\cdot}072$!

Nicht ganz leicht war eine Verdunstung des Lösungsmittels während der Messung zu verhindern, da die Tröge sich 1 bis 2 Stunden im Thermostaten oft bei höherer Temperatur befinden. Man kann dies vermeiden, wenn man Tröge verwendet, die nicht die übliche Form besitzen, sondern oben einen Ansatz haben, der durch einen Stopfen verschlossen werden kann. Doch ist dies nur möglich bei Trögen mit einer Schichtdicke von 1 cm aufwärts. Tröge mit kleineren Schichtdicken sind aber nicht zu umgehen. Wir konnten bei diesen Trögen eine Verdunstung weitgehend verhindern, wenn wir die Deckplatten mit einer Gummilösung aufkitteten. Bei alkoholischen und wässerigen Lösungen leistet auch Paraffin gute Dienste. Ein weiteres Mittel, um eine stärkere Verdunstung vorzubeugen, besteht darin, dass man vor dem Einsetzen der Tröge eine flache Schale mit dem Lösungsmittel in den Kasten bringt. Die Luft kann sich dann mit dem Lösungsmitteldampf sättigen.

Die Schichtdicken der Tröge (Gesamtdicke vermindert um die Dicke der Quarz- bzw. Uviolglasplatten) wurden von 1 cm aufwärts mit einem guten Schraubenmikrometer, kleinere Schichtdicken mit dem Abbeschen Dickenmesser gemessen.

Alle Messkolben und Pipetten sind mit Wasser ausgewogen bzw. frisch geeicht worden.

Die verwendeten Substanzen wurden in der sorgfältigsten Weise gereinigt; das Trinitrobenzol (Kahlbaum) und Dinitrobenzol durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol, ebenso das Acenaphthen, die Pikrinsäure durch Umkristallisieren aus Wasser, wobei vor dem Erkalten der Lösung etwas konz. Salzsäure zugegeben wurde. Das Anthracen wurde in sehr reinem Zustand (schneeweiss mit blauer Fluoreszenz) von Kahlbaum bezogen.

Das käufliche Chloroform wurde im Scheidetrichter mehrmals mit konz. Schwefelsäure geschüttelt, einige Male mit Wasser, dann mit einer sehr schwachen Natriumbikarbonatlösung und dann nochmals mit Wasser. Es wurde mit Chlorcalcium getrocknet und destilliert unter Verwerfung der ersten und letzten Anteile. In brauner Flasche aufbewahrt kann man es 8 bis 14 Tage benutzen.

Ähnlich wurde das Tetrachloräthan behandelt. Nur wurde es vor der Behandlung im Scheidetrichter etwa 1 Stunde lang auf der Schüttelmaschine mit konz. Schwefelsäure geschüttelt. Es wurde auf dem Wasserbad unter einem Druck von 20 bis 25 mm destilliert. Unter gewöhnlichem Druck können besonders grössere Mengen nicht unzersetzt destilliert werden. Es ist, in dunkler Flasche aufbewahrt, viel haltbarer als Chloroform und kann 1 bis 2 Monate lang benutzt werden.

---

[1]) Eine analoge Beobachtung an einem Farbstoff findet sich bei H. G. Tanner Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 437 (1923).

Bei den Messungen gingen wir folgendermassen vor:

Zuerst wurden das scheinbare Spektrum der Verbindung und die Spektren der Komponenten gemessen und an diesen unter Beachtung der in der Einleitung gegebenen Gesichtspunkte eine zur Messung geeignete Wellenlänge herausgesucht. Wo die Verbindung bequem darzustellen ist, geht man zweckmässig von dieser aus, anderenfalls von einem äquimolekularen Gemisch der Komponenten.

In einem Vorversuch ermittelt man die (ungefähre) Löslichkeit der Verbindung und stellt dann für die eigentliche Messung eine möglichst konzentrierte Urlösung her (50 cm³ genügen).

Aus dieser wurden dann mittels Pipetten vier weitere Konzentrationen hergestellt (meistens im Verhältnis 1 : 2, 1 : 3, 1 : 5 und 1 : 10). Diese fünf Lösungen wurden dann in die Tröge gefüllt, wobei die Schichtdicken so gewählt wurden, dass die Extinktionen möglichst gleich gross waren. Es wurden Tröge mit Schichtdicken von 0·1 bis 5 cm verwendet. Diese Tröge und ausserdem noch einer, mit Lösungsmittel gefüllt, wurden in den Kasten eingesetzt, dieser verschlossen und nach einer halben Stunde, bei Messungen bei höherer Temperatur nach einer Stunde, wurde mit der eigentlichen Messung begonnen. Solange muss man warten, damit die Lösungen sicher die Temperatur des Kastens annehmen. Das Messen selbst kann in etwa $^3/_4$ Stunden beendigt sein.

Jeder Trog wurde zweimal, bei Nichtübereinstimmung so oft bis der Wert sicher war, gemessen. Unmittelbar nach jeder solchen Messung wurde der Lösungsmitteltrog gemessen. Dies ist unbedingt nötig, damit man die kleinen Schwankungen der Lichtstärke der Lichtquelle in Rechnung ziehen kann. Waren auf diese Weise alle Lösungen durchgemessen, dann wurde der Kasten geöffnet, die Tröge geleert, gespült und mit Lösungsmittel gefüllt. Nun wurde wieder jeder Trog in derselben Weise wie vorher abwechselnd mit dem Vergleichstrog gemessen.

Bezeichnet man die an dem mit Lösung gefüllten Trog gemessene Voltzahl[1]) mit J, die sofort danach erhaltene Voltzahl des Vergleichstrogs mit J_v, ferner die entsprechenden Werte des mit Lösungsmittel gefüllten Trogs und des Vergleichstrogs mit J_0' und J_v', so ist

$$\frac{J_0}{J} = \frac{J_0'}{J}\frac{J_v}{J_v'}$$

[1]) Vgl. H. v. Halban und H. Geigel, Zeitschr. f. physik. Chemie **96**, 214 (1921). Bei dieser Untersuchung wurde ein anderes Voltmeter verwendet.

die Absorption der betreffenden Lösung. Der Quotient $\frac{J_v}{J_v'}$ wird gleich 1, wenn die Lichtstärke sich während der Messung nicht geändert hat.

Wir geben hier für ein Beispiel das vollständige Zahlenmaterial einer Messungsreihe wieder, um die letzten Ausführungen zu erläutern. Für die weiteren Fälle begnügen wir uns mit der Wiedergabe der Messungsresultate.

In Tabelle 2 sind die Daten für die Verbindung Acenaphthen-*s*-Trinitrobenzol in Tetrachloräthan bei 19·4° zusammengestellt. Die Messungen wurden bei 505 mμ ausgeführt. Jede Lösung wurde zweimal gemessen. In der Tabelle findet sich in der ersten Spalte die Nummer der Lösung, in der zweiten die Konzentration in Mol/Liter, in der dritten die Schichtdicke in Zentimetern, in den nächsten vier Spalten die Kompensationsspannungen in Volt. (Die Faktoren $^1/_2$ und 2 entsprechen den verschiedenen Messbereichen des verwendeten Voltmeters.) In der achten Spalte findet sich die Extinktion $E = \frac{1}{d} \log \frac{J_0}{J}$, in der neunten die Differenz der beiden Messungen der gleichen Lösung in Promille, in der letzten Spalte das Mittel aus den beiden Messungen. Die Tabelle zeigt, dass eine grössere Differenz als 2·4 ‰ zwischen den beiden Messungen nicht vorkommt; meist aber war die Differenz wesentlich geringer. (Die eingeklammerten Werte bedeuten, dass die Differenz beim Rechnen mit vierstelligen Logarithmen im Endresultat nicht zu erkennen ist.)

Tabelle 2.

Nr.	c	d	J	J_v	J_0'	J_v'	E	ΔE	E_m
1	0·2000	0·0920	3·05 · $^1/_2$	11·62 · 2	10·12 · 2	11·20 · 2	12·37	2·4	12·39
			3·02	11·54	10·13	11·20	12·40		
2	0·1000	0·2595	3·98	11·52	10·42	11·26	3·968	1·0	3·966
			3·99	11·50	10·46	11·28	3·964		
3	0·0667	0·5063	4·42	11·42	10·98	11·20	1·986	(0·4)	1·986
			4·42	11·42	10·98	11·18	1·986		
4	0·0400	1·0366	6·98	11·40	11·53	11·25	0·7966	2·4	0·796
			6·95	11·30	11·53	11·25	0·7947		
5	0·0200	4·761	4·09	11·27	11·69	11·25	0·2142	(0·3)	0·2142
			4·09	11·26	11·69	11·25	0·2142		

Aus den Extinktionen für je zwei Konzentrationen lassen sich die α-Werte für diese beiden Konzentrationen berechnen. Diese beiden Werte (auch wenn sie falsch sind) müssen natürlich die gleiche Konstante geben, da ja die Formel (1) auf dieser Voraussetzung beruht.

Wir führen deshalb immer nur den einen Wert und die ihm entsprechende Konstante an und zwar den kleineren, zur höheren Konzentration gehörig, da dieser genauere K-Werte gibt, wie oben ausgeführt wurde. Die beiden Zahlen in der Klammer vor dem α-Wert bezeichnen die Nummern der Konzentrationen, aus denen dieser und die Konstante gewonnen wurde, und zwar entspricht er der höheren der beiden Konzentrationen.

Die Tabellen 3 bis 6 enthalten die Ergebnisse für die untersuchten Verbindungen. Die eingeklammerten Zahlen neben den Mittelwerten bedeuten die auf die übliche Weise berechneten wahrscheinlichen Fehler der Mittelwerte. Es ist klar, dass man diesen wahrscheinlichen Fehlern hier nicht dieselbe Bedeutung zuschreiben kann, wie wenn es sich um je fünf voneinander ganz unabhängige Messungen handelte.

Tabelle 3.

Acenaphthen-*s*-Trinitrobenzol in Tetrachloräthan. 505 mμ.

Lösung Nr.	1	2	3	4	5
c	0·2000	0·1000	0·0667	0·0400	0·0200

Lösungen	19·4°		29·8°		38·4°	
	α	K	α	K	α	K
1, 3	0·720	0·370	0·745	0·435	0·771	0·519
1, 4	0·726	0·366	0·744	0·432	0·753	0·459
1, 5	0·727	0·387	0·748	0·444	0·773	0·526
2, 5	0·818	0·368	0·837	0·430	0·853	0·495
3, 5	0·871	0·391	0·887	0·464	0·899	0·533
	Mittel:	0·376 (± 0·004)	Mittel:	0·441 (± 0·004)	Mittel:	0·506 (± 0·018)
			Korr. auf Temp.	0·437	Korr. auf Temp.	0·497

Tabelle 4.

Acenaphthen-*m*-Dinitrobenzol in Tetrachloräthan. 500 mμ.

Lösung Nr.	1	2	3	4
c	2·000	0·667	0·400	0·200

Lösungen	19·2°		39·8°	
	α	K	α	K
1, 2	0·687	3·02	0·711	3·50
1, 3	0·687	3·02	0·718	3·52
1, 4	0·686	3·00	0·716	3·61
2, 4	0·842	3·00	0·865	3·70
	Mittel:	3·01 (± 0·004)	Mittel:	3·58 (± 0·03)
			Korr. auf Temp.	3·51

Tabelle 5.

Acenaphthen-Pikrinsäure in Tetrachloräthan. 510 $m\mu$.

Lösung Nr.	1	2	3	4	5
c	0·1500	0·0750	0·0500	0·0300	0·01500

Lösungen	24·5°		39·8°	
	α	K	α	K
1, 3	0·806	0·503	0·816	0·543
1, 4	0·799	0·477	0·814	0·534
1, 5	0·806	0·503	0·816	0·543
2, 5	0·883	0·500	0·886	0·517
3, 5	0·915	0·493	0·910	0·552
		Mittel: 0·495 ($\pm$ 0·006)		Mittel: 0·532 ($\pm$ 0·005)
				Korr. auf Temp. 0·524

Zwei weitere Versuchsreihen ergaben: 23·8°: 0·480; 40·0°: 0·533

Tabelle 6. Anthracenpikrat in Chloroform. 550 $m\mu$.

Lösung Nr.	1	2	3	4	5
c	0·1000	0·0500	0·0333	0·0200	0·01000

Lösungen	24·1°	
	α	K
1, 3	0·748	0·222
1, 4	0·746	0·219
1, 5	0·747	0·221
2, 5	0·840	0·220
3, 5	0·883	0·220
		Mittel: 0·220 ($\pm$ 0·0003)
		Korr. auf Temp. 0·219

Durch Konzentrationsbestimmung.

c	Temperatur	α	K
0·0250	15·2	0·890	0·180
0·01667	15·2	0·910	0·179
0·0300	15·8	0·875	0·184
0·0250 } (— 1·5 %)	30·6	0·920	0·260
0·01667 } (— 1·5 %)	30·6	0·942	0·251
0·0300 } (— 1·5 %)	31·2	0·906	0·262

Immerhin geben diese Zahlen doch einen Anhaltspunkt für die Beurteilung der Genauigkeit der Resultate. Wo die Messung bei einer anderen Temperatur, als die Herstellung der Lösung, erfolgte, wurde der Mittelwert entsprechend korrigiert (siehe S. 467).

Wenn man die erhaltenen Resultate betrachtet, fällt vor allem auf, dass das Massenwirkungsgesetz in allen angeführten Fällen sehr genau erfüllt ist und zwar (Tabelle 4) sogar bis zu 2 *n* Lösungen. Allerdings hat sich bei einer Reihe von anderen Verbindungen ein sehr starker Gang in den Konstanten ergeben. Es sind dies folgende Verbindungen: Trinitrobenzol-*p*-Toluidin, Trinitrobenzol-Tribromanilin, Pikrinsäure-Tribromanilin (sämtlich in Tetrachloräthan). Bei diesen Verbindungen sinkt die auf die gleiche Weise wie bei den übrigen Verbindungen berechnete Dissoziationskonstante stark mit fallender Konzentration. Es ist uns nicht gelungen, dieses Verhalten aufzuklären.

Vergleicht man die auf gleiche Temperatur bezogenen Dissoziationskonstanten (Tabelle 9) fällt auf, dass der Ersatz von Pikrinsäure durch Trinitrobenzol keine wesentliche Änderung der Lage des Gleichgewichts zur Folge hat. Dagegen ist die Verbindung mit Dinitrobenzol viel stärker dissoziiert, als diejenige mit Trinitrobenzol.

Tabelle 7 enthält die Ergebnisse der Bestimmung der Löslichkeit von Anthracenpikrat in Chloroform bei 24·1° (siehe S. 466). Die Schwankungen der Einzelwerte sind grösser als die Genauigkeit der Extinktionsmessungen, das kommt natürlich daher, dass sich die Einstellung des Sättigungsgleichgewichts nicht so genau reproduzieren lässt. Der erhaltene Wert 0·0401 ist wesentlich niedriger als der von Dimroth und Bamberger[1]) erhaltene Wert 0·0537. Auch unsere Dissoziationskonstante weicht beträchtlich von derjenigen von Dimroth und Bamberger ab $\left(0{\cdot}219 \text{ gegenüber } \frac{1}{6{\cdot}4} = 0{\cdot}156\right)$. Dimroth und

Tabelle 7.
Löslichkeit von Anthracenpikrat in Chloroform. 24·1°.

$d = 0{\cdot}0920$ $\log \frac{J_0}{J}$	$\lambda = 352{\cdot}5$ c
1·3268	0·0410
1·2679	0·0391
1·2560	0·0388
1·3502	0·0417
1·2995	0·0401
	Mittel: 0·0401

[1]) Lieb. Ann. **438**, 94 (1923). In die Berechnung der van't Hoffschen Konstante G geht das Produkt der Dissoziationskonstante und der Löslichkeit der Verbindung ein, so dass sich die Unterschiede zwischen unseren Werten und denen von Dimroth und Bamberger hier wieder kompensieren.

Bamberger betonen selbst, dass die Bestimmung der Löslichkeit der Verbindungen aus der Differenz von Löslichkeiten der Komponenten besonders in diesem Falle nicht sehr genau ist. Die Bestimmung der Löslichkeit aus der Lichtabsorption hat ausser der grösseren Genauigkeit auch noch den Vorteil, dass man nur sehr kleiner Mengen bedarf.

In Tabelle 8 sind die aus den, für verschiedene Temperaturen erhaltenen Dissoziationskonstanten, berechneten Wärmetönungen, in cal./Mol zusammengestellt. Wo mehrere Werte berechnet werden konnten, ist die Übereinstimmung besser als nach dem oben (S. 465) dargelegten zu erwarten war. Die Wärmetönungen gehen den Dissoziationskonstanten ungefähr parallel.

Tabelle 8. Wärmetönung.

Verbindung	u
Acenaphthen-*s*-Trinitrobenzol . . .	2540
	2360
	2450
Acenaphthen-*m*-Dinitrobenzol . . .	1350
Acenaphthen-Pikrinsäure	880
	1010
	950
Anthracen-Pikrinsäure	4150
	3820
	4000
	3990

In Tabelle 9 wurden die mit Hilfe der Wärmetönungen auf 25° umgerechneten Dissoziationskonstanten zusammengestellt.

Tabelle 9. 25°.

Verbindung	Lösungsmittel	K
Acenaphthen-*s*-Trinitrobenzol	Tetrachloräthan	0·411
Acenaphthen-*m*-Dinitrobenzol	Tetrachloräthan	3·15
Acenaphthen-Pikrinsäure	Tetrachloräthan	0·496
Anthracen-Pikrinsäure	Chloroform	0·224

Die Kenntnis der Dissoziationskonstanten gestattete, aus den scheinbaren die wahren Absorptionsspektren zu berechnen. Die entsprechenden Kurven sind in den Fig. 1 und 2 zusammengestellt.

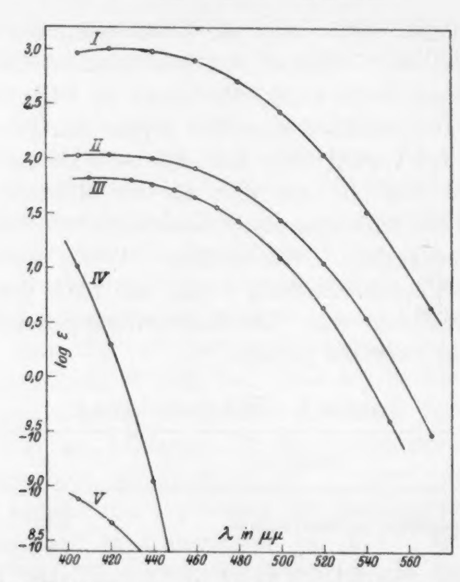


Fig. 1. I = Wahres Spektrum von Acenaphthen-*s*-Trinitrobenzol in Tetrachloräthan. II = Scheinbares Spektrum einer 0·5 n. Lösung. III = Scheinbares Spektrum einer 0·02 n. Lösung. IV = Spektrum des *s*-Trinitrobenzols in Tetrachloräthan. V = Spektrum des Acenaphthens in Tetrachloräthan.

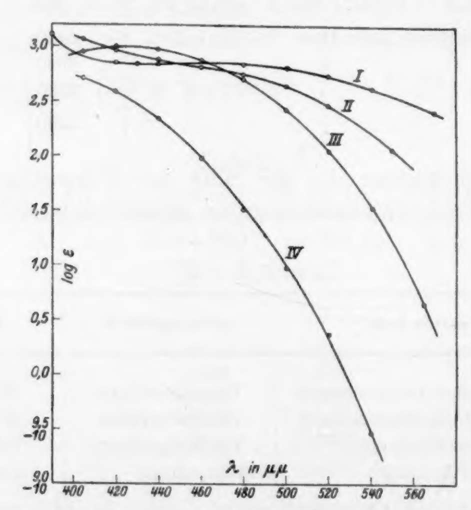


Fig. 2. I = Wahres Spektrum von Anthracenpikrat in Chloroform. II = Wahres Spektrum von Acenaphthenpikrat in Tetrachloräthan. III = Wahres Spektrum von Acenaphthentrinitrobenzol in Tetrachloräthan. IV = Wahres Spektrum von Acenaphthen-*m*-Dinitrobenzol in Tetrachloräthan.

Zusammenfassung.

Es wurden die Dissoziationsgleichgewichte der Verbindungen Acenaphthen-*s*-Trinitrobenzol, Acenaphthen-*m*-Dinitrobenzol, Acenaphthen-Pikrinsäure und Anthracen-Pikrinsäure durch photoelektrische Messung der Lichtabsorption bei verschiedenen Konzentrationen untersucht und die Dissoziationskonstanten ermittelt. Das Massenwirkungsgesetz wird von diesen Gleichgewichten bis in verhältnismässig hohe Konzentrationen erfüllt.

Aus den bei verschiedenen Temperaturen ermittelten Werten der Dissoziationskonstanten konnten die Wärmetönungen der Bildung der Verbindungen mit befriedigender Genauigkeit berechnet werden.

Die Löslichkeit des Anthracenpikrats wurde durch Messung der Lichtabsorption der gesättigten Lösungen bestimmt.

Die bei der vorliegenden Untersuchung verwendete Apparatur wurde von der „Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften bei der Universität Würzburg“ zur Verfügung gestellt, wofür wir auch hier unseren Dank aussprechen wollen.

Frankfurt a. M. und Mitterteich (Oberpfalz), Juli 1925.

Der Einfluss der Lanthanidenkontraktion auf die Gitterdimensionen der kubischen Platinmetalle.

Von

Tom. Barth und Gulbrand Lunde.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 6. 25.)

Nach einem Vorschlage von Prof. Dr. V. M. Goldschmidt haben wir durch Präzisionsmessungen die Gitterkonstanten der Platinmetalle einer Revision unterzogen.

Die Gründe, welche eine solche Revision erwünscht erscheinen lassen, sind folgende:

Bei Untersuchungen über die Isomorphiebeziehungen dreiwertiger Elemente, welche im Mineralogischen Institut der Universität Oslo unter Leitung von Prof. V. M. Goldschmidt ausgeführt werden, zeigte es sich an den Oxyden der seltenen Erden, daß zwischen Lanthan und Cassiopeium eine Kontraktion des Atombaues stattfindet[1]).

Diese Kontraktion, welche in regelmässiger Stufenfolge zwischen Lanthan und Cassiopeium eintritt, ist auf Vorschlag von V. M. Goldschmidt Lanthanidenkontraktion genannt worden. Als Lanthaniden bezeichnen wir die Elemente Cerium-Cassiopeium, dementsprechend die Reihe Lanthan-Cassiopeium als „Lanthan und Lanthaniden“[2]).

Wie in „Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente V“ gezeigt werden konnte, wirkt die Lanthanidenkontraktion nachwirkend auf diejenigen Elemente, deren Ordnungszahlen unmittelbar auf Cassiopeium (71) folgen. Während sonst homologe Elemente derselben Vertikalreihe des periodischen Systems ein regelmässiges Ansteigen der Atomvolumina (bzw. Gitterkonstanten) zeigen, bewirkt die Lanthanidenkontraktion für

---

[1]) Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente IV: V. M. Goldschmidt, F. Ulrich und T. Barth, Zur Kristallstruktur der Oxyde der seltenen Erdmetalle. V: V. M. Goldschmidt, T. Barth und G. Lunde, Isomorphie und Polymorphie der Sesquioxyde. Die Lanthanidenkontraktion und ihre Konsequenzen; Det norske Vid. Akad. Skr. (Oslo), Nr. 5 und 7 (1925).

[2]) Über den Zweck und die Begründung dieser Bezeichnungsweise, vgl. Geochem. Verteilungsgesetze V, S. 10.

die Elementenpaare Zirkonium-Hafnium bis Silber-Gold eine mehr oder weniger vollständige Kompensation.

Den Stillstand der progressiven Entwicklung zwischen Zirkonium und Hafnium hat auch G. v. Hevesy[1]) kürzlich an den Dioxyden von Titan, Zirkonium, Cerium, Hafnium, Thorium zeigen können.

Sehr anschaulich lässt sich dies an Hand einer graphischen Darstellung[2]) (Fig. 1) zeigen, welche wir mit Erlaubnis des Herrn Prof. Goldschmidt hier reproduzieren.

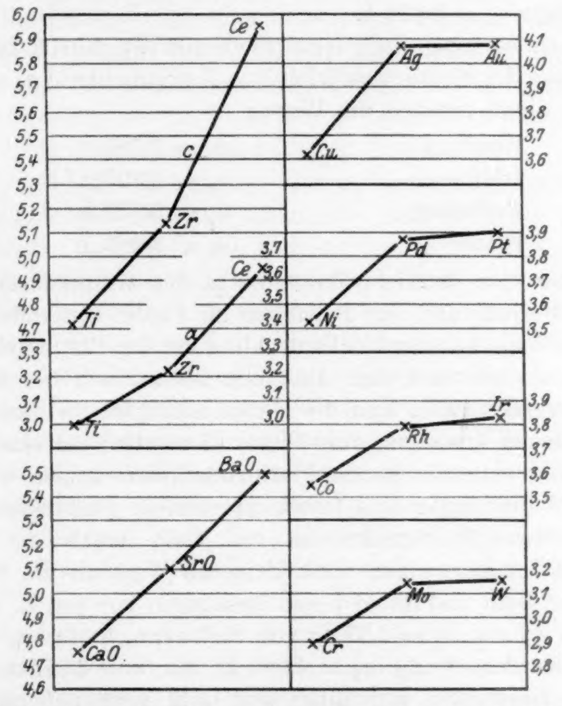


Fig. 1. Gitterdimensionen homologer Stoffe vor und hinter der Lanthanidenkontraktion (aus Geochem. Verteilungsgesetze V, S. 16).

Es war von besonderer Wichtigkeit, die Gitterdimensionen der Elementenpaare Rhodium-Iridium, Palladium-Platin genau vergleichen zu können, um Zahlenmaterial darüber zu erlangen, in welchem Grade die Lanthanidenkontraktion noch hier der progressiven Gitteränderung entgegenwirkt.

[1]) Recherches sur les propriétés du Hafnium, Det kgl. Danske Vid. Selsk., Math.-fys. Medd. **6**, 7 (1925).

[2]) Aus Geochem. Verteilungsgesetze V.

Die kubischen Platinmetalle sind von A. W. Hull[1]) untersucht worden. Er fand für die Kantenlängen der Elementarwürfel: für Rhodium $a_0 = 3{\cdot}820$ Å, für Palladium $a_0 = 3{\cdot}950$ Å, für Iridium $a_0 = 3{\cdot}805$ Å, und für Platin $a_0 = 3{\cdot}930$ Å. Ausserdem fand Mc. Keehan[2]) für Palladium $a_0 = 3{\cdot}900$ Å, und H. Kahler[3]) für Platin $a_0 = 4{\cdot}02$ Å, N. Uspenski, S. Konobejewski[4]) für Platin $a_0 = 3{\cdot}87$ Å, Davey[5]) erhielt für Platin (mit geringem Iridiumgehalt) $a_0 = 3{\cdot}913 \pm 0{\cdot}004$ Å.

Eine Präzisionsmessung von R. W. G. Wyckoff[6]) an Iridium ergab die Kantenlänge $a_0 = 3{\cdot}823$ Å.

Präzisionsmessungen nach der Methode von Wyckoff[6]), bei welcher die Kantenlänge des Elementarwürfels von Natriumchlorid $a_0 = 5{\cdot}628$ Å als Standard dient, ergaben die Werte:

Rhodium	$a_0 = 3{\cdot}795$ Å
Iridium	$a_0 = 3{\cdot}823$ Å[7])
Palladium	$a_0 = 3{\cdot}873$ Å
Platin	$a_0 = 3{\cdot}903$ Å

Es ist also eine deutliche Zunahme in den Gitterkonstanten von Rhodium zu Iridium und von Palladium zu Platin vorhanden. Fig. 1 zeigt ferner, wie die Lanthanidenkontraktion bei den Platinmetallpaaren nicht mehr ganz so stark zum Ausdruck kommt wie bei Molybdän-Wolfram. Bemerkenswert sind die Gitterkonstanten im Paare Silber-Gold. Es wäre zu erwarten, dass dieses Elementenpaar eine weniger vollständige Kompensation als die Platinmetallpaare zeigen würde, indessen scheint hier sogar eine Überkompensation vorzuliegen.

Eine einfache Pulveraufnahme von Gold ergab die Kantenlänge $a_0 = 4{\cdot}05$ Å, also einen noch kleineren Wert als die früher erhaltenen. Über Gold und Silber liegen Messungen vor von L. Vegard[8]) *Ag*: $a_0 = 4{\cdot}06$ Å; *Au*: $a_0 = 4{\cdot}07$ Å; von Scherrer[9]) *Au*: $a_0 = 4{\cdot}07$ Å und von Mc. Keehan[10]) *Ag*: $a_0 = 4{\cdot}080$ Å; *Au*: $a = 4{\cdot}075$ Å.

Die Gitterkonstanten von Silber und Gold verdienen aus diesem Grunde eine Nachprüfung.

---

1) X-Ray Crystal Analysis of thirteen common Metals, Phys. Rev. **17**, 571 (1921).
2) Phys. Rev. **20**, 82 (1922); **21**, 334 (1923).
3) Phys. Rev. **18**, 210 (1921).
4) Verhandl. Röntgenol. u. Radiolog. Inst. Petrograd-Berlin (1922).
5) Phys. Rev. **23**, 292 (1924).
6) Zeitschr. f. Krist. **59**, 55 (1923).
7) Die von Wyckoff erhaltene Zahl. Wir fanden an einem gewöhnlichen Debye-Scherrer-Diagramm denselben Wert.
8) Phil. Mag. **31**, 83; **32**, 65.
9) R. Zsigmondy: Kolloidchemie, 3. Aufl., S. 387 (1920).
10) Phys. Rev. **19**, 537; **20**, 424 (1922).

Experimenteller Teil.

Da R. W. G. Wyckoff[1]) auf die schlechte Übereinstimmung der von Hull[2]) beobachteten Intensitäten mit den berechneten hinweist, haben wir besonderen Wert darauf gelegt Filme zu erhalten, die beim Ausphotometrieren die Intensitäten möglichst gut zum Ausdruck kommen lassen. Sie dürfen nicht zu scharfe Reflexionslinien haben, vor allem aber keine Perforierung aufweisen. Man erreicht dies durch Verwendung von möglichst feinem Pulver für die Aufnahme.

Das metallische Palladium wurde aus reinem Palladiumchlorür (Kahlbaum) dargestellt, indem in alkalischer Lösung bei Wasserbadtemperatur mit Ameisensäure reduziert wurde. Das flockige Palladium wurde 72 Stunden bei 150° getrocknet. Das Platinpulver wurde aus Platinchlorwasserstoffsäure ganz analog dargestellt.

Es wurde die Grösse der durchschnittlichen Kantenlänge der Kristalle zu $D =$ etwa 300 Å ermittelt[3]). Die geringere Kristallgrösse von Palladium und Platin ist auch an der breiteren Basis der Gipfel in den Registrammen deutlich erkennbar (Fig. 2).

Um für die Präzisionsmessungen möglichst scharfe Linien zu erhalten, wurde der Platinmohr noch 48 Stunden auf 400° erhitzt, wobei ein genügend grobkristallines Pulver erhalten wurde.

Das Rhodiumpräparat wurde durch Erhitzen von aus Rhodiumchlorid (Kahlbaum) dargestelltem Rhodiumoxyd in Wasserstoffstrom erhalten; Iridium gleichfalls aus Iridiumchlorid über das Oxyd.

Die Reduktion erfolgte für das Rhodiumoxyd bei 900°, für das Iridiumoxyd bei etwa 500°. Die gröbere Kristallgrösse des metallischen Rhodiums ist an den deutlich perforierten Linien des Films erkennbar (Fig. 3).

Die Aufnahmen erfolgten mit einer Hadding-Siegbahn-Metallröntgenröhre, teils mit Kupfer-, teils mit Eisen-Antikathode. Spannung 39 KV; Stromstärke 18 MA. Expositionszeit 2 Stunden. Debyekamera mit Spaltblende. Der effektive Kameradurchmesser durch Eichung mit Natriumchlorid ist bei jeder Aufnahme angegeben. Die Substanzen wurden in Gelatinehülsen mit einem inneren Durchmesser $s = 1{\cdot}1$ mm gefüllt.

---

[1]) The Structure of Crystals, New York 1924, S. 254—256.

[2]) Loc. cit.

[3]) Nach der Formel von Scherrer (Gött. Nachr. 1918, S. 98):

$$B = 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot \frac{\lambda}{D} \cdot \frac{1}{\cos\varphi},$$

wo B der anguläre (absolute) Wert des Abstandes von der Mitte der Reflektionslinie bis zur halben Intensität bedeutet, φ der entsprechende Glanzwinkel.

Für die Berechnung der Diagramme und die anzubringenden Korrektionen verweisen wir auf die Arbeit von V. M. Goldschmidt und L. Thomassen, Die Kristallstruktur natürlicher und synthetischer Oxyde von Uran, Thorium und Cerium[1]).

Es bedeutet in den Tabellen $2d$ der gemessene Abstand der Aussenkanten zweier gleichwertiger Linien, s die Stäbchendicke 1·1 mm k die Divergenzkorrektion.

Die Intensitäten wurden nach der üblichen Formel

$$J = \frac{(A^2 + B^2) \cdot j}{(h^2 + k^2 + l^2)} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\varphi}{2 \cos \varphi}$$

berechnet.

Die Atomanordnung im Elementarwürfel ist für den Fall Iridium von R. W. G. Wyckoff[2]) eingehend diskutiert worden. Die Intensitäten der beobachteten Linien stehen mit einem flächenzentrierten kubischen Gitter, Typus $(4b)$[3]) $0\,0\,0;\ \frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0;\ 0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2};\ \frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2}$ in bestem Einklang.

Für alle Ebenen, die reflektieren können, nimmt der Strukturfaktor $(A^2 + B^2)$ den Wert $4N$ an, d. h. J wird direkt proportional $j \cdot \frac{1 + \cos^2 2\varphi}{2 \cos \varphi}$, wo j den Häufigkeitsfaktor bedeutet.

Für die beobachteten Intensitäten sind direkt die Höhen der Ausschläge im Registramm über die Allgemeinschwärzung angegeben. Wir möchten ausdrücklich betonen, dass wir damit keine quantitativen Werte angeben wollen, und dass nur die Intensitäten der nahe beisammenliegenden Linien direkt vergleichbar sind. Immerhin ist die Übereinstimmung der berechneten mit den beobachteten Intensitäten eine sehr gute. In Fig. 2 sind die photometrierten Registramme der Filme wiedergegeben. Die Übereinstimmung der Strukturen der vier kubischen Platinmetalle ist damit ausser jeden Zweifel gestellt.

Für die Präzisionsaufnahmen wurde das Metall mit etwa der gleichen Menge Natriumchlorid fein verrieben.

Die Ausmessung der Filme erfolgte im durchfallenden Licht unter Benutzung einer Lupe mit einer Genauigkeit von 0·05—0·1 mm. Man erhält aus dem gemessenen Abstand $2d \div s$ und dem theoretischen Reflektionswinkel der Natriumchloridlinien den effektiven Kameradurchmesser D. Dabei wird eine Korrektionsgrösse k in Abzug gebracht,

[1]) Vid. Selsk. Skr. Nat.-math. Kl. 1923, Nr. 2, S. 6 f. Vgl. auch G. Lunde, Bemerkungen über die Kristallstruktur von Thalliumchlorür und Thalliumbromür, Zeitschr. f. physik. Chemie **117**, 51.

[2]) Loc. cit.

[3]) Bezeichnungsart Wyckoffs.

der so gross gewählt wird, dass die Werte für D keinen systematischen Gang zeigen. Bei der Berechnung der Glanzwinkel des zu untersuchenden Körpers wurde für jede Reflexion die nächstliegende Natriumchloridlinie

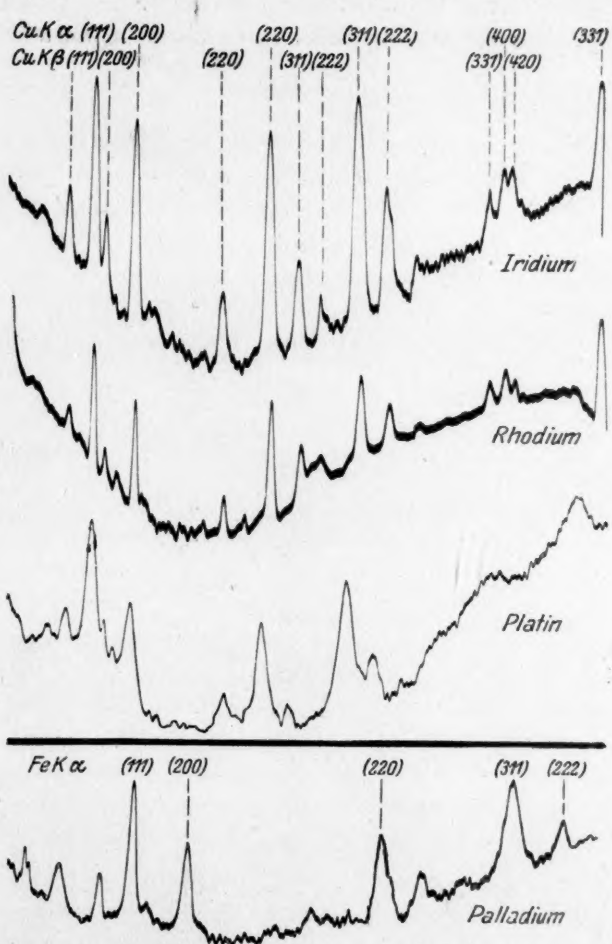


Fig. 2. Photometrische Registramme von Debye-Scherrer-Aufnahmen der kubischen Platinmetalle. Die Registramme wurden mit einem Registraph der Firma P. J. Kipp & Zonen, Delft, Holland, aufgenommen.

als Referenzlinie benutzt und aus der Differenz der beiden Linien derjenige kleine Winkelbetrag ermittelt, der dem theoretischen Natriumchlorid-Reflexionswinkel abzuziehen oder zuzuzählen ist. Zur Kontrolle wurden die Differenzen der betreffenden Linien jedesmal auch direkt gemessen.

Bei der Berechnung des gemeinsamen Faktors der quadratischen Form war es bis jetzt üblich, jeder Messung den gleichen Wert beizulegen. V. M. Goldschmidt und L. Thomassen[1]) haben aber jeder Messung einem Gewicht proportional q beigelegt. Die folgende Überlegung zeigt, dass dieses Vorgehen annähernd korrekt ist.

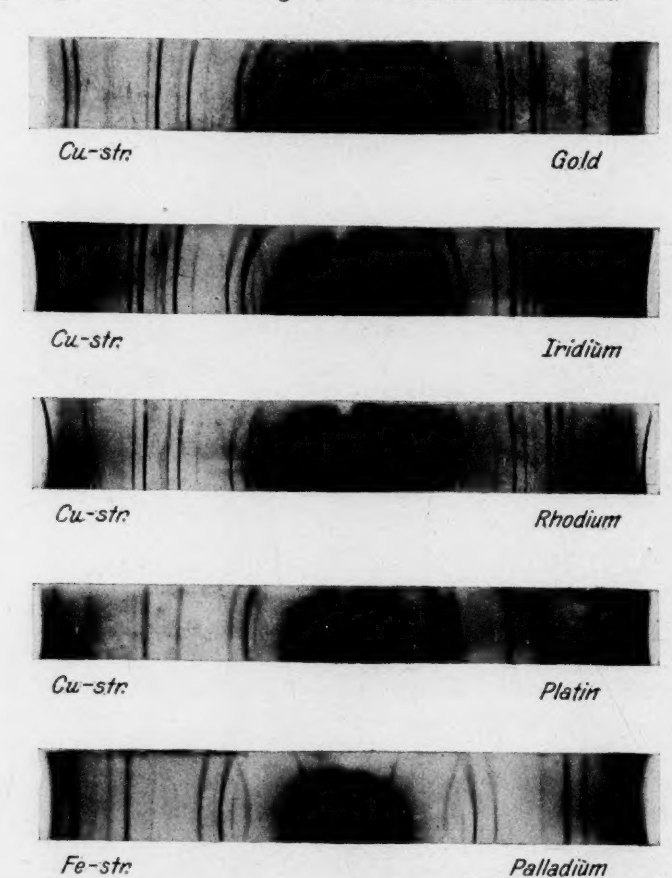


Fig. 3. Debye-Scherrer-Aufnahmen von Gold, Iridium, Rhodium, Platin, Palladium.

Der Glanzwinkel φ ist direkt proportional $2d-s$ und ist infolgedessen mit einer konstanten Fehlergrenze Δ behaftet: $\varphi' = \varphi \pm \Delta$. Aus diesem Wert erhält man

$$\sin^2 \varphi' = \sin^2 \varphi \pm \delta.$$

[1]) Loc. cit.

Die Fehlergrenze δ ist eine Funktion des Messfehlers $\varDelta$ und direkt proportional der Derivierten von $\sin^2\varphi$ nach φ, also

$$\delta = \varDelta \cdot \frac{d \sin^2\varphi}{d\varphi} = \varDelta \cdot 2 \sin\varphi \cdot \cos\varphi .$$

Für den gemeinsamen Faktor x erhält man

$$x = \frac{\sin^2\varphi}{q} \pm \frac{\varDelta 2 \sin\varphi \cos\varphi}{q},$$

und für die Fehlergrenze von x:

$$\nu = \frac{2 \cdot \varDelta \cdot \sin\varphi \cdot \cos\varphi}{q}.$$

Das relative Gewicht, das wir demnach jedem Wert von x beizulegen haben, ist umgekehrt proportional ν und gleich $K = \frac{q}{\sin\varphi \cos\varphi}$. Für alle Winkel zwischen 30° und 60° ist $\frac{1}{\sin\varphi \cos\varphi}$ praktisch konstant und man erhält K proportional q. Für kleinere Winkel erhält man für K einen etwas grösseren Wert.

In den Tabellen ist auch die aus der Kantenlänge berechnete Dichte beigefügt und mit den letzten Bestimmungen (Landolt-Börnstein) verglichen.

Tabelle 1. Rhodium.

Effektiver Kameradurchmesser: $D = 57{\cdot}40$ mm.

Kupferstrahlung: $Cu_{K_\alpha} = 1{\cdot}539$ Å.

Indizes	$2d-s$	$k = 0{\cdot}10°$		Intensität	
		φ in Grad	$\sin^2\varphi = q \cdot x$	beob.	ber.
β111	37·1	18·43			
111	41·35	20·54	3 · 0·04103	6	10
β200	43·1	21·41			
200	48·05	23·88	4 · 0·04098	5	5
β220	62·3	30·99			
220	70·10	34·89	8 · 0·04090	5	5
β311	74·7	37·18			
β222	78·7	39·18			
311	84·65	42·15	11 · 0·04096	4	7
222	89·30	44·47	12 · 0·04089	2	2
β400	94·0	46·81			
β331	105·6	52·60			
400	108·4	54·00	16 · 0·04091	1	1
β420	110·7	54·60			
331	124·40	61·98	19 · 0·04100	5	7
β422	127·0	63·29			

$\sin^2\varphi = 0{\cdot}04095\ (h^2 + k^2 + l^2)$. $a_0 = \mathbf{3{\cdot}80}$ Å.

Tabelle 2. Rhodium + Natriumchlorid.
Kupferstrahlung: $Cu_{K_\alpha} = 1·539$ Å.

Indizes		$2d-s$	φ		D $k = 1·0$ mm	$\sin^2 \varphi = q \cdot x$
Na Cl	*Rh*		*Na Cl*, theor. in Grad	*Rh*, beob. in Grad		
200		32·8	15·87		57·40	
	β 111	38·15				
	111	42·30		20·60		3 · 0·04127
220		46·60	22·75		57·41	
	200	49·1		23·96		4 · 0·04124
222		57·65	28·27		57·40	
	β 220	63·6				
400		67·5	33·16		57·45	
	220	71·7		34·98		8 · 0·04108
420		76·6	37·70		57·38	
	β 222	79·9				
224	311	85·8	Coinzidenz			
	222	90·5		44·63		12 · 0·04112
440		102·3	50·67		(57·28)[1]	
	β 331	107·1				
	400	109·6		54·22		16 · 0·04115
{ 600 442		111·4	55·12		57·38	
260		120·9	59·85		57·40	
	331	125·5		62·05		19 · 0·04108

$D = 57·40$ mm. $\sin^2 \varphi = 0·04114\ (h^2 + k^2 + l^2)$. $a_0 = \mathbf{3·794}$ Å.
Dichte, ber.: **12·35**; 12·1 (Deville, Debray, 1859); 12·6 (Mylius, Dietz, 1899).

Tabelle 3. Rhodium + Natriumchlorid.
Eisenstrahlung: $Fe_{K_\alpha} = 1·934$ Å.

Indizes		$2d-s$	φ		D $k = 2·2$ mm	$\sin^2 \varphi = q \cdot x$
Na Cl	*Rh*		*Na Cl*, theor. in Grad	*Rh*, beob. in Grad		
200		42·4	20·10		(57·30)	
	111	54·50		26·15		3 · 0·06475
220		60·50	29·08		57·44	
	200	63·45		30·60		4 · 0·06478
222		75·4	36·53		57·41	
400		89·3	43·42		57·47	
	220	94·6		46·11		8 · 0·06488
420		102·9	50·21		57·45	
	311	117·9		57·67		11 · 0·06490

$D = 57·44$ mm. $\sin^2 \varphi = 0·06485\ (h^2 + k^2 + l^2)$. $a_0 = \mathbf{3·797}$ Å.

[1]) Unscharf, bei der Berechnung fortgelassen.

Tabelle 4. **Iridium.**

Effektiver Kameradurchmesser: $D = 57{\cdot}40$ mm.

Kupferstrahlung: $Cu_{K_\alpha} = 1{\cdot}539$ Å.

Indizes	$2d-s$	$k = 0{\cdot}40°$		Intensität	
		φ in Grad	$\sin^2\varphi = q \cdot x$	beob.	ber.
β 111	37·40	18·27			
111	41·75	20·44	3 · 0·04067	10	10
β 200	[1]				
200	48·40	23·76	4 · 0·04060	9	5
β 220	62·8	30·94			
220	70·4	34·74	8 · 0·04057	9	5
β 311	75·2	37·13			
β 222	78·7	38·88			
311	84·9	41·97	11 · 0·04066	10	7
222	89·6	44·32	12 · 0·04068	5	2
β 400	93·9	46·46			
β 331	105·6	52·30			
400	108·3	53·65	16 · 0·04054	3	1
β 420	109·4	54·20			
331	123·8	61·39	19 · 0·04058	5	7
β 422	125·1	62·14			
	126·9 [2]				
420	129·6	64·29	20 · 0·04060	5	7

$\sin^2\varphi = 0{\cdot}04061\ (h^2 + k^2 + l^2)$. $\boldsymbol{a_0} = \mathbf{3{\cdot}82}$ A.

Tabelle 5. **Palladium.**

Effektiver Kameradurchmesser: $D = 57{\cdot}40$ mm.

Eisenstrahlung: $Fe_{K_\alpha} = 1{\cdot}934$ Å.

Indizes	$2d-s$	$k = 0{\cdot}80°$		Intensität	
		φ in Grad	$\sin^2\varphi = q \cdot x$	beob.	ber.
β 111	47·7	23·09			
111	53·0	25·56	3 · 0·06247	9	10
β 200	55·3	26·80			
200	61·8	30·04	4 · 0·06265	6	5
β 220	81·7	39·98			
220	91·9	45·07	8 · 0·06265	6	5
β 311	99·5	48·86			
311	113·9	56·05	11 · 0·06255	8	10
222	121·9	60·04	12 · 0·06255	3	3

$\sin^2\varphi = 0{\cdot}06257\ (h^2 + k^2 + l^2)$. $\boldsymbol{a_0} = \mathbf{3{\cdot}86}$ Å,

[1] Verwaschen.

[2] Tertiärstrahlung von der inneren Kante der Spaltblende.

Tabelle 6. Palladium + Natriumchlorid.
Kupferstrahlung: $Cu_{K_\alpha} = 1·539$ Å.

Indizes		$2d-s$	φ		D $k = 0·0$ mm	$\sin^2\varphi = q \cdot x$
NaCl	*Pd*		*NaCl*, theor. in Grad	*Rh*, beob. in Grad		
200		31·85	15·87		57·49	
	β 111	36·35				
	111	40·40		20·13		3 · 0·03949
220		45·65	22·75		57·48	
	200	47·0		23·42		4 · 0·03951
222		57·6	28·27		57·45	
	β 220	61·1				
400		66·4	33·16		(57·37)[1]	
	220	68·6		34·18		8 · 0·03946
	β 311	73·1				
240		75·65	37·70		57·49	
	311	82·7		41·21		11 · 0·03945
422		84·4	42·06		57·49	
	222	87·3		43·50		12 · 0·03948
440		101·6	50·67		57·45	
	β 331	103·0				
600, 442		110·6	55·12		57·48	
	331	120·4		60·01		19 · 0·03948

$D = 57·48$ mm. $\sin^2\varphi = 0·03948\ (h^2 + k^2 + l^2)$. $a_0 = \mathbf{3·873}$ Å.
Dichte, ber.: **12·05**; 11·4 (Deville, Debray 1859). 11·9 (Mylius, Dietz 1899).

Tabelle 7. Platin.
Effektiver Kameradurchmesser: $D = 57·85$ mm.
Kupferstrahlung: $Cu_{K_\alpha} = 1·539$ Å.

Indizes	$2d-s$	$k = 0{,}60°$		Intensität	
		φ in Grad	$\sin^2\varphi = q \cdot x$	beob.	ber.
β 111	37·4	17·92			
111	41·6	20·00	3 · 0·03900	8	10
200	48·2	23·26	4 · 0·03898	5	5
β 200	62·4	30·30			
220	69·8	33·96	8 · 0·03901	5	5
β 311	71·1	34·62			
311	83·9	40·96	11 · 0·03906	8	7
222	88·4	43·18	12 · 0·03901	2	2
331	120·9	59·28	19 · 0·03890	1	1
420	etwa 126[2]	etwa 62		3	7

$\sin^2\varphi = 0·03898\ (h^2 + k^2 + l^2)$. $a_0 = \mathbf{3·90}$ Å.

---

[1] Unscharf, bei der Berechnung fortgelassen.
[2] Verwaschen.

Tabelle 8. Platin + Natriumchlorid.
Kupferstrahlung: $Cu_{K_\alpha} = 1·539$ Å.

Indizes NaCl	Indizes Pt	$2d-s$	φ NaCl, theor. in Grad	φ Pt, beob. in Grad	D $k = 1·0$ mm	$\sin^2\varphi = q \cdot x$
β 200		29·6				
200		32·9	15·87		57·58	
	β 111	36·9				
	111	41·10		19·99		3 · 0·03896
220		46·65	22·75		57·48	
	200	47·65		23·25		4 · 0·03896
β 222		51·7				
222		57·80	28·27		57·55	
	β 220	61·4				
400		67·6	33·16		57·56	
	220	69·15		33·93		8 · 0·03894
	β 311	73·5				
420		76·8	37·70		57·60	
	311	83·1		40·91		11 · 0·03899
422		85·4	42·06		57·49	
	222	87·4		43·05		12 · 0·03884
440		102·8	50·67		57·54	
	400 } β 420 }	109·3[1]	Coinzidenz			
600 } 442 }		111·4	55·12		57·38	
	331	119·4		59·11		19 · 0·03877

$D = 57·52$ mm. $\sin^2\varphi = 0·03888\,(h^2 + k^2 + l^2)$. $\boldsymbol{a_0 = 3·903}$ Å.
Dichte, ber.: **21·54**; 21·4 (Mylius, Dietz 1899). 21·29 (Tilden 1898).

Tabelle 9. Gold. Effektiver Kameradurchmesser: $D = 57·40$ mm.
Kupferstrahlung: $Cu_{K_\alpha} = 1·539$ Å.

Indizes	$2d-s$	$k = 0{,}25°$: φ in Grad	$k = 0{,}25°$: $\sin^2\varphi = q \cdot x$	Intensität beob.	Intensität ber.
β 111	34·9	17·17			
111	38·95	19·20	3 · 0·03603	10	10
β 200	40·55	19·99			
200	45·20	22·31	4 · 0·03605	5	5
β 220	58·6	29·03			
220	65·60	32·49	8 · 0·03606	5	5
β 311	69·9	34·64			
311	78·7	39·03	11 · 0·03606	7	7
222	82·8	41·12	12 · 0·03604	3	2 1/2
β 331	97·2	48·26			
400	99·3	49·31	16 · 0·03588[2]	1	1 1/2
β 420	100·4	49·86			
331	112·4	55·85	19 · 0·03604	6	6 1/2
420	116·9	58·09	20 · 0·03603	6	7

$\sin^2\varphi = 0·03604\,(h^2 + k^2 + l^2)$. $\boldsymbol{a_0 = 4·05}$ Å.

[1]) Verwaschen.
[2]) Die sehr schwache Linie α(400) wurde bei der Berechnung nicht berücksichtigt.

Zusammenfassung.

Es wurden durch Präzisionsmessungen die Gitterdimensionen von Rhodium, Palladium und Platin neu bestimmt, um durch Vergleich der erhaltenen Zahlen für die Elementenpaare Rhodium-Iridium und Palladium-Platin ein Bild darüber zu gewinnen, in welchem Masse die sukzessive Kontraktion im Atombau der Elementenreihe Lanthan-Cassiopeium (die Lanthanidenkontraktion) eine Nachwirkung auf die Gitterdimensionen der nach Cassiopeium (71) unmittelbar folgenden Elemente ausübt. Wir erhielten die Zahlen:

Rhodium . . . . . $a_0 = 3{\cdot}795$ Å,
Iridium (Wyckoff). . $a_0 = 3{\cdot}823$ Å,
Palladium . . . . . $a_0 = 3{\cdot}873$ Å,
Platin . . . . . . $a_0 = 3{\cdot}903$ Å.

Hieraus geht hervor, dass die Zunahme der Gitterkonstanten in den Vertikalreihen des periodischen Systems für die Elementenpaare Rhodium-Iridium und Palladium-Platin durch die Lanthanidenkontraktion beinahe, aber nicht vollständig kompensiert wird.

Die Intensitäten der Reflexionslinien der kubischen Platinmetalle wurden entgegen früheren Angaben in guter Übereinstimmung gefunden mit den für ein kubisch flächenzentriertes Gitter geforderten, mit den Atompositionen:

$$(000)\ (\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}0)\ (\tfrac{1}{2}0\tfrac{1}{2})\ (0\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}).$$

Eine gewöhnliche Pulveraufnahme von Gold ergab die Kantenlänge $a_0 = 4{\cdot}05$ Å.

Oslo, Mineralogisches Institut der Universität.

22. Juni 1925.

Bücherschau.

Kolloidchemie von Prof. Dr. E. Wedekind. Sammlung Göschen. 122 Seiten mit 9 Figuren. Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig 1925.

Eine knappe Darstellung des Gebiets, die das allgemein Wichtige bringt, freilich bei dem Umfange des Heftes eben nur in den einfachsten Grundzügen. Sogar ein Überblick über die wissenschaftlichen und technischen Anwendungen wird gegeben. Zur Systematik der Kolloide (S. 16 und 62) sei bemerkt, dass man heute Suspensoide und Emulsoide als nicht solvatisierte Kolloide von den solvatisierten trennt (bzw. nicht solvatisierte Emulsoide von den solvatisierten Emulsoiden); denn die nicht solvatisierten Emulsoide stehen den Suspensoiden in den meisten Eigenschaften näher als den solvatisierten Kolloiden vom Typus der Gelatine. Die theoretische Deutung des Quellungsvorgangs als feste Lösung hat die Einphasigkeit solcher Systeme zur Voraussetzung, die kaum noch angenommen werden kann. *A. Kuhn.*

Colloid Chemistry by The Svedberg. 265 Seiten mit 115 Figuren. The Chemical Catalog Company, New York 1924.

The Svedberg lässt hier seine an der Wisconsin-Universität gehaltenen Vorträge in der Serie der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft erscheinen unter dem Titel: Kolloidchemie. Bei der Lektüre des Buches erhebt sich die Frage, ob dieser Titel berechtigt war. Es handelt sich eigentlich um ausgewählte Kapitel der Kolloidchemie und zwar um solche, die nach des Verfassers im Vorwort ausgedrückter Meinung als quantitative Untersuchungen zu betrachten sind. Der Verfasser meint nämlich ebenfalls im Vorwort, dass bei dem heutigen Zustand der Kolloidchemie Fortschritte nur durch die quantitative Untersuchung der Erscheinungen gewonnen werden können, da durch die bloss qualitativen Arbeiten mehr Verwirrung als Fortschritt erzielt worden sei. So bedeutend gerade die Experimentierkunst des Verfassers anerkanntermassen ist, so muss doch immer bedacht werden, dass quantitatives Untersuchen noch nicht Fehlerfreiheit bedeutet. Die Folge einer solchen Auffassung ist eine unzweifelhafte einseitige Darstellung, die der Fülle der Erscheinungen kaum gerecht wird (man vgl. z. B. das über Quellung und überhaupt über solvatisierte Kolloide Mitgeteilte).

Dafür sind die behandelten Stoffe entschieden interessant und gerade die neuesten Arbeiten, insbesondere die des Verfassers, ausführlich dargestellt. Bemerkenswert ist der Versuch des Verfassers, die solvatisierten Sole in der gleichen physikalischen Weise zu betrachten wie die nicht solvatisierten (im Gegensatz zu der insbesondere von biologischer Seite vertretenen mehr chemischen Auffassung). Der Charakter des Buches macht dieses mehr für den Spezialforscher wertvoll, denn für den allgemeiner Interessierten.

Der mathematische Satz ist nicht immer geschickt ausgeführt. *A. Kuhn.*

Die Fermente und ihre Wirkungen von C. Oppenheimer. Fünfte völlig neu bearbeitete Auflage. Lieferung 4—7. Leipzig 1925.

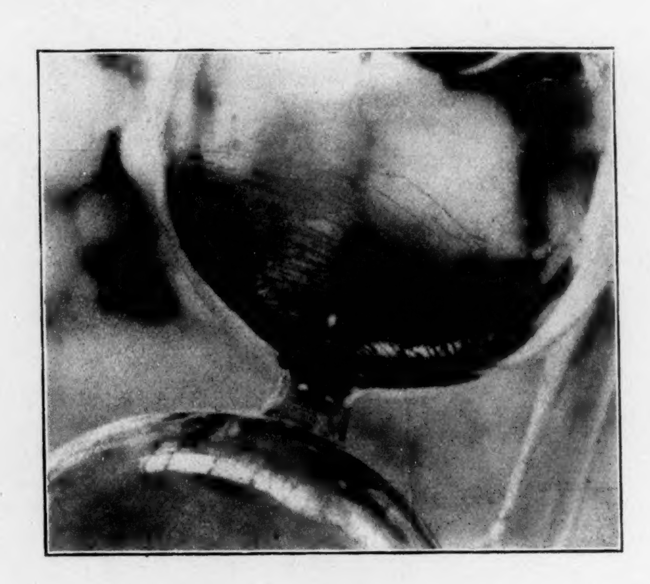
Die vorliegenden Lieferungen 4—7 enthalten nach einer Erörterung der Kinetik der einzelnen Fermentgruppen eine zusammenfassende Darstellung der Biologie der Fermente, ihr Vorkommen, ihre Bildung, dann ihre Bedeutung im Lebenshaushalt. Diese Abschnitte zeigen am besten Oppenheimers grosse Kunst, durch die Fülle ungleichwertigen Tatsachenmaterials überlastete und schwer übersichtliche Gebiete klar, anregend und kritisch zu behandeln. Der folgende spezielle Teil bringt ausführlich und übersichtlich alle die zerstreuten Angaben über die einzelnen Fermente: Esterasen, Carbolydasen, Nuclease, Amidasen, Proteasen (Tryptasen, Peptasen, Autolyse). Das verarbeitete Material ist immens und ein Arbeiten über Fermente ohne die Hilfe dieses Werkes kaum denkbar. *Rona (Berlin).*

Physikalische Chemie der Zellen und der Gewebe von Dr. med. Rudolf Höber, o. o. Professor der Physiologie an der Universität Kiel. Fünfte neu bearbeitete Auflage. Zweite Hälfte. Wilhelm Engelmann, Leipzig 1924.

Die zweite Hälfte dieses für jeden Naturwissenschaftler anregenden, für alle biologisch interessierten Forscher sogar völlig unentbehrlichen Werkes reiht sich in jeder Hinsicht würdig der ersten Hälfte an. Die lückenlose Darstellung aller einschlägigen biologischen und der zugehörigen physikalisch-chemischen Modellversuche und die objektive Behandlung der verschiedenen diesbezüglichen Theorien mit der umfassenden Literaturangabe kann nicht genug betont werden. Die vorliegende zweite Hälfte enthält das achte bis zwölfte Kapitel dieses Werkes. Das achte Kapitel behandelt die Rolle der Verteilung und Adsorption bei pharmakologischen Wirkungen, unter besonders eingehender Behandlung der verschiedenen Narkosetheorien. Das neunte Kapitel bespricht die biologischen Wirkungen von Elektrolyten auf Zellen und Gewebe, die durch die Herausarbeitung ihrer Beziehungen zu den kolloiden sowie den übrigen physikalisch-chemischen Eigenschaften der Gewebe für die biologische Forschung von ausserordentlichem Interesse sind. Das zehnte Kapitel bringt die elektrischen Vorgänge an physiologischen Grenzflächen. Es zeigt die Grenzschichten der lebenden Zellen und Gewebe als Sitz elektrischer Potentialsprünge und als Ursache der bioelektrischen Ströme und gibt die Modellversuche und Theorien, die zur Erklärung dieser für die Erregungs- und andere biologischen Vorgänge überaus wichtigen Erscheinungen gemacht sind. Im elften Kapitel werden Resorption, Lymphbildung und Sekretion sowie die Erklärungsversuche von physikalisch-chemischer Seite diskutiert. Das vielseitige zwölfte Kapitel behandelt die gesamten Erscheinungen des Stoff- und Energiewechsels in physikalisch-chemischer Beleuchtung und besonders auch vom Standpunkt der Reaktionskinetik und Thermodynamik. Eingehend werden dabei auch die Umwandlungen von chemischer Energie in mechanische und Konzentrationsenergie besprochen, sowie die chemische Organisation der Zelle und das Zusammenwirken der Fermente bei den stofflichen Umsetzungen und der Selbstregulation derselben. In allen Kapiteln ist dem rapiden Fortschritt auf allen Gebieten in vollstem Masse Rechnung getragen, so dass auch den Besitzern der früheren Auflagen diese letzte Auflage dringend empfohlen werden muss.

R. Labes.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.







Aufsatz Kröger. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

